Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement

CARBONATATION DIRECTE GAZ-SOLIDE DES RÉSIDUS MINIERS DE SERPENTINITE POUR SÉQUESTRER CHIMIQUEMENT LE CO2

Par Puthiya Veetil Sanoop Kumar, M.Sc.

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.) en sciences de la terre

Jury d'évaluation

Présidente du jury et examinatrice externe

Carmen Mihaela Neculita Université du Québec Abitibi-Témiscamingue

Examinatrice externe

Examinateur interne

Directeur de recherche

Codirecteur de recherche

Safia Hamoudi Université Laval

Mario Bergeron INRS-ETE

Guy Mercier INRS-ETE

Jean-Francois Blais INRS ETE

© Droits réservés de Puthiya Veetil Sanoop Kumar, 2014

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à mon directeur de recherche, le professeur Guy Mercier, pour son immense soutien, sa coopération et sa constante disponibilité, qui m'ont permis d'accomplir cette thèse.

J'exprime également ma profonde et sincère gratitude à mes co-directeurs, le professeur Jean-François Blais, dont les suggestions et les conseils m'ont accompagné et aidé tout au long de cette étude.

J'exprime mes sincères remerciements au Dr Emmanuelle Cecchi pour le soutien et les conseils précieux qu'elle m'a offert tout au long de ce projet de recherche.

Je tiens également à remercier le Dr Sandra Kentish, Dr Louis -César Pasquier, Mme Myriam Chartier, Mme Ben Ghachem Alia, Dr Kemache Nassima et Dr Lan Huong Tran pour leur immense soutien, les conseils dans le laboratoire et dans les aspects techniques de ma thèse.

Je tiens à remercier Mme Suzanne Dussault pour son aide et ses conseils dans les méandres administratifs du programme d'étude. Également, M. Stéphane Prémont, M. René Rodrigue, M. Sébastien Duval, M. Arnaud De Coninck, Mme Anissa Bensadoune, Mme Sandra Jobidon et M. Philippe Girard pour leur aide et leur soutien pour faire le travail d'analyses en laboratoire.

J'exprime également mes sincères remerciements à mes amis Dr. Dileep, Dr Jayesh Puthumana, M. Haneesh, M.Rajesh, Dr.Ajila Rajesh, Dr. Shyam Krishna, Dr. Lucie Coudert, M. Philippe Jobin, M. Vincent Taillard, Sandeep, Sujesh, Sooraj et Jomcy Mathew pour leur soutien moral et leurs encouragements.

Je suis extrêmement reconnaissant, et souhaite exprimer un profond sentiment d'honneur à mes parents bien-aimés, mon frère, ma femme, ma belle-sœur et mon neveu pour l'amour et les encouragements qu'ils m'ont donné tout au long de ce travail et qui m'ont permis de finir cette thèse.

Enfin, je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous ceux qui m'ont aidé directement ou indirectement à terminer cette thèse.

iii

ACKNOWLEDGMENTS

I wish to express my deep gratitude and great appreciation to my research supervisor, Professor Guy Mercier, for his immense support, cooperation and continuous guidance to accomplish this thesis.

I also express my deep and sincere gratitude to my co-supervisors; Professor Jean-François Blais, his suggestions and advice have accompanied and help me throughout this study.

I sincerely express my special thanks to Dr. Emmanuelle Cecchi for the valuable support and continuous guidance she offered me throughout this study.

I also wish to thank Dr.Sandra Kentish, Dr. Louis-César Pasquier, Ms. Myriam Chartier, Ms. Ben Ghachem Alia Dr. Kemache Nassima and Dr. Lan Huong Tran for their immense support and advice in the laboratory and the technical aspects of my thesis.

I wish to thank Ms. Suzanne Dussault for her help and instructions to do the administrative works for the study program and M. Stéphane Prémont, M. René Rodrigue, M. Sébastien Duval, M. Arnaud De Coninck, Ms. Anissa Bensadoune, Ms. Sandra Jobidon and M. Philippe Girard for their help and support to do the analytical work in laboratory.

I also express my sincere thank to my friends Dr. Dileep, Dr. Jayesh Puthumana, M. Haneesh, M. Rajesh, Dr.Ajila Rajesh, Dr. Shyam Krishna, Dr. Lucie Coudert, M. Phillippe Jobin, M. Vincent Taillard, Dr. Sandeep, M. Sujesh, M. Sooraj and M. Jomcy Mathew for their moral support and encouragement.

I am greatly indebted and express a deep sense of honor to my beloved parents, my brother, my wife, my sister in law, my nephew, my father in law, my mother in la and my sister in law for the love and encouragement they have given me to fulfill this dissertation.

Finally, I wish to express my sincere thanks to all those who helped me directly or indirectly to finish this thesis

•

PRÉFACE

Cette étude vise à mettre au point une technologie alternative applicable pour la diminution des émissions de CO₂ dans les gaz industriels. La plus grande partie de ce travail a été effectuée au laboratoire de recherche de l'INRS-ETE, Québec, Canada. L'étude a débuté à la fin de l'année 2010. Ce travail de recherche a été mené sur des résidus de serpentinite générés par les différentes activités minières dans le Sud du Québec. Les diverses possibilités pour le développement d'une méthode de carbonatation minéral gaz-solide ont été étudiées et les résultats finaux sont présentés dans les différentes chapitres de cette thèse.

Le Chapitre 1 présente une synthèse des résultats obtenus. Cette partie comprend une présentation générale du travail de cette étude, le contexte, l'examen détaillé de la littérature, les hypothèses et objectifs, le matériel et méthodes adoptés lors de ces travaux, les résultats principaux et leurs interprétations et finalement une brève conclusion et recommandation.

Le Chapitre 2 présente l'optimisation des paramètres pour la séparation magnétique, utilisée comme prétraitement du matériel avant la carbonatation minérale (Article 1, soumis à *International Journal of Mineral Processing*).

Le Chapitre 3 présente les résultats expérimentaux préliminaires des essais de carbonatation minérale, appliquée à des résidus de serpentinite (Article 2, présenté et publié dans les Actes de colloques de la 3^{ème} Conférence Internationale sur la Pollution de l'Environnement et l'Assainissement (Sanoopkumar *et al.*, 2013b) et accepté à *International Journal of Environmental Pollution and Remediation* (Sanoopkumar *et al.*, 2014)).

Enfin, le Chapitre 4 décrit les résultats des essais de carbonatation directe, sur les résidus de serpentinite, avec ou sans vapeur d'eau (Article 3, en cours de soumission pour *Chemical Engineering Science*).

Les résultats de ces travaux ont également menés à la présentation d'une affiche, présentée dans le cadre de la conférence annuelle CMC-NCE (Calgary, 2013) (Sanoopkumar *et al.*, 2013a) et au dépôt d'une demande de brevet international, WO2013/131193 A1 (Mercier *et al.*, 2013).

RÉSUMÉ

Le travail présenté dans cette thèse a été initié avec comme objectif principal d'évaluer le potentiel de stockage du CO₂ des résidus de serpentine générés par les différentes mines du Sud du Québec. La composition minéralogique moyenne de ces résidus est représentée par les minéraux de la famille de la serpentine (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) principalement, avec d'autres phases minérales minoritaires. Les industries du Québec émettent du CO₂ qui représente environ un tiers des émissions totales de la province (MDDEFP, 2013). C'est ce contexte qui a motivé le début de ce travail de recherche, dans le but de développer une technologie alternative applicable pour stocker de façon permanente le CO₂ émis par les cheminées industrielles. Pour atteindre ce but, cette étude a adopté une nouvelle approche qui consiste à intégrer dans un procédé, en une seul étape, des résidus miniers et un mélange gazeux de composition équivalente aux gaz de combustion. Cette méthode pourrait éliminer les étapes de capture et de pré-concentration du procédé de carbonatation minérale. L'utilisation de résidus miniers plutôt que des minéraux purs permettrait également d'éviter la nécessité d'une exploitation minière et la préparation du minerai. Cette approche permettrait une réduction significative du coût total du procédé. En effet, une importante partie des coûts dans la carbonatation minérale est associée à ces prétraitements (IPCC, 2005). Cette étude s'est concentrée sur la voie de carbonatation directe gaz-solide qui est un procédé simple, évitant l'utilisation d'eau et d'additifs chimiques. Les options de prétraitements choisies pour cette étude sont la séparation magnétique et le traitement thermique.

Une étude approfondie sur la séparation magnétique des résidus de serpentine a été réalisée avec comme objectifs supplémentaires de fournir une amélioration au procédé et la production d'un produit à valeur ajoutée par la séparation des oxydes de fer. Les paramètres opératoires considérés pour l'optimisation de la séparation magnétique sont : densité de pulpe initiale, intensité magnétique et taille de particules. Le meilleur résultat, pour la séparation magnétique, a été obtenu avec une intensité de 7,5x10⁻³ T, 40% de densité de pulpe et une taille de particules moyenne de 75 µm. Dans ces conditions optimales, et en deux passes, la séparation magnétique a enlevé 71% des impuretés de fer présent dans le résidu. Le concentré magnétique récupéré a un grade de 79% de concentration en oxyde de fer.

Les essais préliminaires effectués pour estimer l'efficacité de l'enlèvement du CO₂ (gCO₂/g de résidu) par les résidus de serpentinite montrent que le matériel peut enlever du CO₂ de l'alimentation gazeuse, par le biais d'une réaction d'adsorption réversible. Le résidu de

serpentinite peut capturer environ 38% du CO_2 de l'alimentation gazeuse à une température de 260 °C et une pression totale de 5 barg en 15 minutes. Plusieurs séries d'essais, y compris en batch successifs, n'ont cependant pas mené à la formation de suffisamment de carbonates pour que le minéral puisse être détecté. La capacité de capture de CO_2 par les résidus en conditions sèches a été estimée pour différentes pressions. Le maximum de CO_2 capturé était de 0,13 gCO_2 / g résidus et 0,09 gCO_2 / g résidus, à 25 °C et 250 °C, respectivement. Un plateau dans l'enlèvement du CO_2 apparait à 15 barg (250 °C) et 20 barg (25 °C). Les analyses de carbone élémentaire du solide réagi aux conditions maximales montrent que les concentrations en carbone sont en dessous de la limite de détection tandis que les analyses de DR-X de ces mêmes solides n'ont pas détectés de minéraux carbonatés. Les expériences de carbonatation et les analyses de solide indiqueraient qu'une adsorption réversible serait responsable de l'enlèvement du CO_2 . Les prétraitements effectués sur les échantillons (séparation magnétique et traitement thermique) ne semblent avoir eu aucun effet sur la quantité de CO_2 capturé ou la carbonatation.

Les expériences de carbonatation directe gaz-solide avec ajout d'une faible quantité de vapeur d'eau montre que sa présence semble catalyser la carbonatation du CO_2 . Cependant, la quantité de carbonates formés est trop faible pour une application commerciale. Les conditions où le maximum de carbonatation a été observé sont : une durée d'une heure à 200 °C, une pression de gaz de 25 barg (18% CO_2 , 10%vol vapeur d'eau). Dans ces conditions, le matériel a fixé 0,07 g de CO_2 par g de serpentinite sous forme de carbonates. Le rapport CO_2 /vapeur d'eau et l'humidité relative semblent tous les deux jouer un rôle dans la carbonatation minérale lors d'une réaction gaz-solide.

ABSTRACT

The present thesis work has initiated with a principle objective to assess the CO₂ storage potential of serpentinite residues generated from the different mineral extraction mines of Southern Quebec. The major mineral compositions in these residues are serpentine $(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$ with other minor mineral associates. In other context, the industries of Quebec emit CO₂, which contribute about one third of the total provincial emissions (MDDEFP, 2013). It is these factors motivated to begin the present thesis work with an aim to develop a promising and viable alternative to permanently store the CO₂ given off from industrial chimney. To achieve this end, the present study adopted a novel approach of incorporating a waste residue and a flue gas mixture in a single step carbonation process. This scheme can eliminate the CO₂ capture and pre-concentration step from the mineral carbonation process. Instead of pure mineral, using a mine residue can avoid the necessity of mining and mineral purification. These approaches can help to reduce the total process costs, as currently a greater proportion of mineral carbonation costs are accounted by such pre-process requirements (IPCC, 2005). Direct gas-solid carbonation was selected for the present study as it provides process simplicity through the exclusion of water and chemical additives. The study also scrutinized the requirement of various pre-treatment options in direct gas-solid carbonation and the treatments adapted were magnetic separation and thermal activation.

An extensive magnetic separation study with the residue was carried out with supplementary objectives of providing process enhancement and value addition through the separation of iron oxide materials from the residues. The operating parameters considered for the optimization of magnetic separation are initial pulp density, magnetic intensity and particle size. The optimum result in magnetic separation was evaluated at 7.5×10^{-3} T with 40% initial pulp density using the residues of mean size 75 µm. At optimum condition, the magnetic separation removed about 71% of the iron impurities from the feed residues through a second pass approach. The recovered magnetic fractions have good grade quality with 79% iron oxide concentration.

The preliminary experimental results to assess the CO₂ removal efficiency of serpentinite residues showed that the CO₂ is removing from the feed gas through a reversible adsorption process. The serpentinite residues removed about 38% of CO₂ from the feed gas at 260 °C, 5 barg total pressure in 15 min. Many experimental attempts such as successive batch carbonation conducted at the above conditions could not produce any detectable carbonate. The CO₂ removal capacity of the residues in dry condition is separately assessed and the

xi

maximum CO_2 removal capacity of the residue at dry condition obtained are 0.13 and 0.09 gCO₂ / g residue respectively at 25 and 250 °C. A plateau in CO_2 removal is observed at 15 barg (250 °C) and 20 barg (25 °C). The elemental carbon analyses of reacted solids after direct dry gas-solid experiments are below the detection limit indicating the absence of carbonates. The XRD analysis of reacted solids at maximum CO_2 removal conditions did not detect any carbonate species. The carbonation experiments and solid analyses conducted under dry condition indicate that a reversible adsorption might be responsible for the CO_2 removal. In dry conditions, the pre-treatment of residue such as magnetic separation and thermal treatment are neither improved CO_2 removal nor carbonation.

The direct gas-solid experiments with water vapor show that its addition in certain level enhances carbonation. But the quantity of carbonate produced was too low for a commercial application. The residue achieved maximum carbonation at 200 °C with a gas mixture of 25 barg pressure contains 18 Vol% CO₂ and 10 Vol% water vapor in 1h. At the above condition, the material is fixed about 0.07 g CO₂ per g of serpentine as carbonate. It was identified that both CO₂-water ratio and relative humidity plays a role in the water vapor enhanced direct gassolid carbonation.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIE	MENTS
ACKNOWL	EDGMENTSv
PRÉFACE	vii
RÉSUMÉ	ix
ABSTRACT	xi
TABLE DES	S MATIÈRES xiii
LISTE DES	TABLEAUX xvii
LISTE DES	FIGURES xix
LISTE DES	ÉQUATIONSxxi
LISTE DES	ABRÉVATIONSxxiii
INTRODUC	TION1
Chapitre 1	SYNTHESE
1.1	CONTEXTE
1.1.1	LES ÉMISSIONS DE GES AU QUÉBEC7
1.1.2	LES RÉSIDUS DE SERPENTINITE
1.2	REVUE DE LITTERATURE
1.2.1	DIOXYDE DE CARBONE
1.2.2	SERPENTINITE
1.2.3	LES MINÉRAUX DU GROUPE DE LA SERPENTINE
1.2.4	RÉACTION GAZ-SOLIDE12
1.2.5	TECHNOLOGIES DE CAPTURE ET STOCKAGE DU CARBONE (CSC)13
1.2.6	ADSORPTION DU DIOXYDE DE CARBONE
1.2.7	SÉQUESTRATION MINÉRALE DU DIOXYDE DE CARBONE

1.2.8	HISTORIQUE DE LA CARBONATATION MINÉRALE EX-SITU	.23
1.2.9	SYNTHÈSE DE LA REVUE DE LA LITTÉRATURE	.29
1.3	DEFI DE RECHERCHE, HYPOTHÈSE, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ	.31
1.3.1	DÉFI DE RECHERCHE ET HYPOTHÈSE	.31
1.3.2	OBJECTIFS	.31
1.3.3	ORIGINALITÉ DE RECHERCHE	.32
1.4	MATÉRIEL ET MÉTHODES	.33
1.4.1	TECHNIQUES ANALYTIQUES	.34
1.4.2	CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS	.35
1.4.3	MÉTHODOLOGIE	.37
1.5	RÉSULTATS ET DISCUSSION	.45
1.5.1	OPTIMISATION DES PARAMÈTRES POUR LA SÉPARATION MAGNÉTIQUE	.45
1.5.2	CARBONATATION GAZ-SOLIDE DIRECTE EN MODE BATCH	.47
1.6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	.53
1.6 1.7	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS RÉFÉRENCES	.53 .57
1.6 1.7 Chapitre 2	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS RÉFÉRENCES ARTICLE 1	.53 .57 .67
1.6 1.7 Chapitre 2 ABSTRACT	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS RÉFÉRENCES	.53 .57 .67 .70
1.6 1.7 Chapitre 2 ABSTRACT RÉSUMÉ	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS RÉFÉRENCES	.53 .57 .67 .70 .70
1.6 1.7 Chapitre 2 ABSTRACT RÉSUMÉ 2.1	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	.53 .57 .67 .70 .70 .71
1.6 1.7 Chapitre 2 ABSTRACT RÉSUMÉ 2.1 2.2	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	.53 .57 .67 .70 .70 .71
1.6 1.7 Chapitre 2 ABSTRACT RÉSUMÉ 2.1 2.2 2.2.1	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	.53 .57 .67 .70 .70 .71 .73
1.6 1.7 Chapitre 2 ABSTRACT RÉSUMÉ 2.1 2.2 2.2.1 2.2.1 2.2.2	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	.53 .57 .67 .70 .70 .71 .73 .73
1.6 1.7 Chapitre 2 ABSTRACT RÉSUMÉ 2.1 2.2 2.2.1 2.2.1 2.2.2 2.2.3	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	.53 .57 .67 .70 .70 .71 .73 .73 .73 .74
1.6 1.7 Chapitre 2 ABSTRACT RÉSUMÉ 2.1 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.3	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	.53 .57 .67 .70 .70 .71 .73 .73 .73 .74 .75
1.6 1.7 Chapitre 2 ABSTRACT RÉSUMÉ 2.1 2.2 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.3 2.3 2.3.1	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	.53 .57 .67 .70 .70 .71 .73 .73 .73 .73 .74 .75

2.4	Conclusions
Acknowledg	ments78
References	
List of figure	s80
Chapitre 3	ARTICLE 2
ABSTRACT	
RÉSUMÉ	
3.1	Introduction
3.2	Experimental Section
3.2.1	Material characterization
3.2.2	Experimental Procedure
3.3	Results and Discussion102
3.3.1	Characterization of SMR102
3.3.2	Magnetic separation103
3.3.3	Direct dry gas-solid reaction103
3.4	Conclusion105
Acknowledge	ements105
References	
Figures	
Chapitre 4	ARTICLE 3113
ABSTRACT	
RÉSUMÉ	
4.1	Introduction118
4.2	Materials and Methods120
4.2.1	Analytical Methods121
4.2.2	Direct gas-solid carbonation thermodynamics

4.2.3	Experimental set-up1	22
4.2.4	Experimental Procedure1	23
4.3	Results and Discussions1	25
4.3.1	Characterization of ACR1	25
4.3.2	Direct dry gas-solid reaction1	26
4.3.3	Water vapor enhanced direct gas-solid reactions in batch reactor1	28
4.4	Conclusion1	32
Acknowledg	ments1	33
References	1	34
Figures	1	39
ANNEXES		51
ANNEXE A:	CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX1	53
ANNEXE I	B: RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES DES EXPÉRIENCES GAZ-SOLIDE I CONDITIONS SÈCHES1	EN 155

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Propriétés physiques et capacité d'adsorption du CO ₂ de différents adsorbants solides [modifié de (Kwon (2011) et Samanta <i>et al.</i> (2011)]15
Tableau 1.2	Température maximale possible pour la carbonatation de différents minéraux à diverses pressions de CO ₂ [Marini (2007)]21
Tableau 1.3	Principaux travaux sur la carbonatation minérale par voie aqueuse27
Tableau 1.4	Principaux travaux sur la carbonatation minérale gaz-solide
Tableau 1.5	Propriétés physiques des résidus de serpentinite35
Tableau 1.6	Composition chimique des résidus de serpentinite
Tableau 1.7	Paramètres opérationnels et domaine expérimental considérés pour les essais préliminaires
Tableau 1.8	Enlèvement maximal du CO ₂ et conditions opératoires correspondantes47
Tableau 1.9	Validation expérimentale de la réponse prédite par le modèle Box- Behnken
Tableau 1.10	Capacité de fixation du CO ₂ pour différents matériaux aux conditions optimales

.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	a) Structure atomique du chrysotile et b) MET et modèle polyédrique du chrysotile [Larachi <i>et al.</i> (2010), Turci <i>et al.</i> (2007)]10
Figure 1.2	Structure atomique et cristalline de la lizardite [Marcello (1982), Stephen (2011)]
Figure 1.3	Structure cristalline de l'antigorite [Stephen (2011)]11
Figure 1.4	Mécanismes de réaction gaz-solide [adapté de Cecchi (2007) et Rousseau (2009)]12
Figure 1.5	Schéma du procédé de carbonatation minérale [adapté de IPCC (2005)]16
Figure 1.6	Schéma de la réaction thermique du chrysotile [Jolicoeur & Duchesne (1981)]
Figure 1.7	Schéma général de la carbonatation minérale ex-situ [adapté de Sipilä <i>et al.</i> (2008)]
Figure 1.8	Photographies des résidus concassés (à gauche) et broyés (à droite)
Figure 1.9	MEB: image rétrodiffusée pour le résidu ACR (X500)
Figure 1.10	Analyses thermogravimétriques: (a) ACR; (b) SMR37
Figure 1.11	Illustration du séparateur magnétique à haute intensité
Figure 1.12	Illustration du montage expérimental40
Figure 1.13	Diagramme expérimental de la réaction gaz-solide41
Figure 1.14	Distribution massique des fractions magnétiques et non magnétiques après séparation magnétique45
Figure 1.15	Composition chimique des fractions brutes, magnétiques et non magnétiques

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1.1	$MO + CO_2 \rightarrow MCO_3 + chaleur$	20
Équation 1.2	CaO (s) + CO ₂ (g) \rightarrow CaCO ₃ (s) (Δ H _r = -179 kJ/mol)	20
Équation 1.3	MgO (s) + CO ₂ (g) \rightarrow MgCO ₃ (s) (Δ H _r = -118 kJ/mol)	20
Équation 1.4	Processus de serpentinisation	20
Équation 1.5	Réaction de carbonatation avec l'olivine	21
Équation 1.6	Réaction de carbonatation avec la serpentine	21
Équation 1.7	Réaction de carbonatation avec la wollastonite	21

.

LISTE DES ABRÉVATIONS

$(Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$	Hydrous magnesium iron phyllosilicate
(NH ₄) ₂ SO ₄	Ammonium sulphate
(NH ₄) ₃ NO ₃	Ammonium nitrate
ACR	American Chrome Residues
ACR-650	Thermally treated American Chrome Residue
APC	Air Pollution Control residues
ARC	Albany Research Centre
Barg	Gauge pressure in bar
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CaCO₃	Calcium carbonate (Calcite)
CaO	Calcium oxide
CaSiO ₃	Calcium silicate (wollastonite)
CCS	Carbon dioxide Capture and Storage
CO ₂	Carbon dioxide
GHG	Green House Gas
Gt CO₂e	Giga ton CO ₂ equivalent
H₂SO₄	Sulphuric acid
H₃PO₄	Phosphoric acid
HCI	Hydro chloric acid
НСООН	Formic acid
HNO₃	Nitric acid
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
КОН	Potassium hydroxide

xxiii

LANL	Los Alamos National Laboratory
Li ₂ ZrO ₃	Lithium Zirconite
MDDEFP	Ministère du Développement Durable de l'Environnement de la Faune et des Parcs
Mg(OH) ₂	Magnesium hydroxide
Mg₂SiO₄	Magnesium silicate (Olivine)
$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Hydrous magnesium silicates (serpentine)
MgCO₃	Magnesium carbonate (magnesite)
MgSO₄	Magnesium sulphate
MOF	Metal Organic Framework
Mt CO₂e	Mega ton CO ₂ equivalent
NaCl	Sodium chloride
NaHCO₃	Sodium bicarbonate
NaOH	Sodium hydroxide
NH ₃	Ammonia
NH₄CI	Ammonium choride
ppm	Parts per million
RH	Relative Humidity
RSM	Response Surface Method
SBA	Santa Barba Amorphous
SiO ₂	Silica
SMR	Serpentinite Mining Residues
TEM	Transmission Electron Microscope
TGA	Thermo Gravimetric Analyser
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
XRD	X-ray Diffraction

INTRODUCTION

La demande croissante en énergie a mené à une augmentation dans l'utilisation des énergies fossiles. Les émissions de dioxyde de carbone (CO₂), un gaz à effet de serre (GES), à partir de ces énergies fossiles ont été estimées à environ 30 milliards de tonnes par année (Wilcox, 2012). La concentration de CO_2 dans l'atmosphère a augmenté, due aux activités anthropogéniques, de 280 ppm (niveau préindustriel) à 390 ppm. Cette concentration devrait atteindre les 590 ppm durant les cinquante prochaines années (Fan, 2011; IPCC, 2007). Cet excès dans les émissions de CO₂ anthropogéniques a mené à une augmentation dans les températures moyennes de l'atmosphère terrestre ainsi qu'aux conséquences climatiques connues. Ceci a poussé la communauté mondiale à entreprendre plusieurs actions vers la mitigation des émissions de CO2. Les technologies de Captures et Stockages du Carbone (CSC) se développent rapidement et sont des pionnières dans la réduction des émissions de CO₂ anthropogéniques (IPCC, 2005). Les dernières années ont vu plusieurs options proposées pour le stockage du CO₂ capturé, telles que la séguestration géologique ou océanique. Mais la plupart de ces options sont limitées soit économiquement, soit d'un point de vue environnemental. La séquestration du dioxyde de carbone par carbonatation minérale est une branche encore en développement des technologies de CSC (IPCC, 2005). Théoriquement le procédé est très simple : le CO₂ réagit avec les cations divalents présents dans les minéraux et forme un carbonate stable (Huijgen & Comans, 2003). Cette méthode garantit le stockage permanent du CO₂ séquestré par la formation de carbonates, un minéral stable et sécuritaire d'un point de vue environnemental (Huijgen & Comans, 2005; Lackner et al., 1995; Seifritz, 1990; Sipilä et al., 2008). Cette méthode est encore au niveau de la recherche à cause d'une cinétique et d'une vitesse de réaction lente (Herzog, 2002). Les coûts estimés et les demandes énergétiques pour cette méthode dans les conditions sèches sont encore relativement importants si l'on compare à d'autres options de stockages (Herzog, 2002; IPCC, 2005). Cependant, des études récentes sur la méthode de carbonatation en solution aqueuse ont démontré que cette méthode pouvait se faire à des coûts raisonnables et serait applicable à plus grande échelle (Pasquier, 2014). Ce procédé est à l'étude à l'échelle pilote en 2014.

Les matériaux généralement utilisés pour la carbonatation minérale sont des silicates de magnésium (Mg) et de calcium (Ca) tels que l'olivine (Mg₂SiO₄), la serpentine (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) ou la wollastonite (CaSiO₃)qui sont présents dans la nature (Huijgen & Comans, 2003). Parmi ces divers matériaux, les travaux de recherches se sont concentrés sur les minéraux magnésiens dus à leur relative abondance, un accès relativement facile et peu coûteux, et les

1

concentrations intéressantes d'espèces réactives (Béarat *et al.*, 2006; Costa *et al.*, 2007; Huijgen & Comans, 2005; McKelvy *et al.*, 2004). Comme la carbonatation de ces matériaux est un phénomène naturellement lent, plusieurs types de prétraitement ont été suggérés pour augmenter l'efficacité du procédé. Les types de prétraitement étudiés les plus importants sont l'activation mécanique, la séparation magnétique, le traitement thermique et l'activation chimique (Huijgen & Comans, 2005; Maroto-Valer *et al.*, 2005). La séparation magnétique est utilisée pour enlever la partie riche en fer de ces matériaux et éviter la formation d'une couche d'oxyde passive lors du traitement thermique (Fauth *et al.*, 2000). Cette couche de passivation pourrait diminuer la vitesse de carbonatation en freinant la diffusion du CO₂ (Fauth *et al.*, 2000; O'Connor *et al.*, 2004b).

La carbonatation directe à sec, une réaction gaz-solide, est l'approche la plus simple (Lackner *et al.*, 1997b). Théoriquement, cela signifie un contact direct entre le CO_2 et le minéral riche en cations divalents pour former les carbonates. Cet aspect de la carbonatation est favorisé par le caractère exothermique de la réaction et pourrait théoriquement équilibrer le besoin en énergie nécessaire pour le procédé total (Zevenhoven *et al.*, 2008). Les limitations actuelles de cette technique sont le taux de carbonatation faible et la cinétique lente (Sipilä *et al.*, 2008). Les travaux de recherche sur la carbonatation avec des phases minérales pures ont été presque abandonnés à cause du faible taux de carbonatation (Doucet, 2011; Torróntegui, 2010). Cependant, des études plus récentes, provenant du groupe de recherche de l'Université de Finlande, portent sur la carbonatation gaz-solide de l'hydroxyde de magnésium [Mg(OH)_z], en plusieurs étapes, produit à partir de la serpentine (Fagerlund, 2012; Nduagu, 2012; Zevenhoven *et al.*, 2013). Une autre approche récente présente l'ajout d'une faible quantité d'eau ou de vapeur d'eau qui pourrait augmenter la carbonatation directe gaz-solide (Assima *et al.*, 2012; Gravel, 2011; Kwon *et al.*, 2011b; Larachi *et al.*, 2012; Pronost *et al.*, 2011).

Les industries au Québec contribuent aux environs de 32,9% aux émissions provinciales de GES (MDDEFP, 2013). Le Sud du Québec présente de larges quantités de résidus de serpentinite, issus des activités minières telles que l'extraction du chrysotile et de la chromite. Ces résidus ont un potentiel très intéressant pour stocker le CO_2 (Beaudoin *et al.*, 2008; Pronost *et al.*, 2011). Dans ce contexte, l'étude présentée ici adopte une nouvelle approche en utilisant des résidus miniers facilement disponibles pour une séquestration directe du CO_2 contenue dans les gaz de combustion. Cette combinaison peut réduire la demande en énergie nécessaire et le coût total du procédé en évitant des étapes telles que la purification du minéral avant procédé et la pré-concentration du CO_2 des gaz d'usines.

2

L'objectif principal de cette étude est de fournir des informations pour le développement d'une séquestration du CO₂ applicable au niveau industriel. Pour atteindre ce but, ce travail de recherche établit la possibilité d'utilisation des résidus de serpentinite en tant que matériel source pour la séquestration par réaction gaz-solide du CO₂ industriel. Les possibilités de carbonatation directe gaz-solide, avec ou sans vapeur d'eau, ont été étudiées. Cette étude essaie également d'identifier les problèmes actuels de cette voie et discute des améliorations nécessaires pour de futures recherches. Mise à part la carbonatation, ce travail de recherche étudie également les possibilités de retirer les impuretés riches en oxydes de fer présentes dans les résidus, par séparation magnétique.

CHAPITRE 1 SYNTHESE

1.1 CONTEXTE

1.1.1 LES ÉMISSIONS DE GES AU QUÉBEC

Parmi les gaz à effet de serre (GES), le CO₂ a un potentiel de réchauffement climatique équivalent à 1. En 2011, les émissions globales de CO₂ avaient atteint 31,7 Gt, principalement liées à la combustion des énergies fossiles (US-EPA, 2013). Au même moment, les émissions au Canada avaient atteint 702 Mt CO₂ e dont 79% étaient du CO₂ (Environnement Canada, 2013). En 2010, le Québec a émis 82,5 Mt CO₂ e dont 80,3% étaient du CO₂ (MDDEFP, 2013). Ce qui correspond à 11,9% des émissions de GES totales pour le Canada. Les émissions majeures sont concentrées dans le secteur des transports et industriel. Au Québec, les industries contribuent à hauteur de 32,9% aux émissions de GES provinciales. Dans ce secteur, les émetteurs majeurs sont : les raffineries, les aciéries, les pâtes et papiers, les industries chimiques, les alumineries, les cimenteries et les usines de productions de chaux.

1.1.2 LES RÉSIDUS DE SERPENTINITE

Le Sud du Québec possède une grande quantité de résidus de serpentinite, générés par ses activités minières telles que l'extraction du chrysotile et de la chromite. Ces résidus ont un bon potentiel pour devenir un matériel de stockage pour le CO_2 via le processus de carbonatation minérale. Les mines de Thetford, Black Lake et Asbestos, parmi les principales au Québec, présentent des résidus riches principalement dans les minéraux de la famille de la serpentine tels que lizardite, chrysotile et antigorite (Auzende et al., 2004; Cogulu & Laurent, 1984; Pronost et al., 2011). L'exploitation du chrysotile dans le Sud du Québec a généré environ 2 Gt de résidus de serpentinite avec un potentiel de séquestration du CO_2 d'environ 0,7 Gt (Beaudoin et al., 2008; Pronost et al., 2011).

1.2 REVUE DE LITTERATURE

1.2.1 DIOXYDE DE CARBONE

Le dioxyde de carbone est une substance incolore et inodore qui existe sous forme gazeuse dans les conditions ambiantes. Il a une structure linéaire dans laquelle deux atomes d'oxygène sont liés de manière covalente à un atome de carbone. Le point critique est 73,8 bar à 304,2 K et le point triple du dioxyde de carbone est 5,2 bar à 216,5 K (Angus *et al.*, 1976; Suehiro *et al.*, 1996). La concentration actuelle de CO₂ dans l'atmosphère est de 390 ppm.

1.2.2 SERPENTINITE

La serpentinite est une roche comprenant, entre autres, les minéraux du groupe de la serpentine (Durrell, 1988). Cette formation rocheuse est liée au métamorphisme régional des roches océaniques mantéliques (Andrew, 2009). Comme cette roche provient de l'altération de roches ultramafiques telles que la péridotite, la teneur en magnésium de ces roches est relativement élevée.

1.2.3 LES MINÉRAUX DU GROUPE DE LA SERPENTINE

La serpentine est un groupe de minéraux qui fait partie des phyllosilicates ferromagnésiens $((Mg,Fe)_3Si_2O_5(OH)_4))$ (Foucault & Raoult, 2005). Les trois principaux polymorphes dans ce groupe sont : le chrysotile, la lizardite et l'antigorite.

1.2.3.1 CHRYSOTILE

Le chrysotile est un polymorphe de la serpentine avec une structure cylindrique cyclique (Wicks, 1979). C'est un minéral riche en magnésium avec des substitutions en fer, chrome, aluminium et nickel (Virta, 2002). Les fibres de chrysotile sont formées lors du remplissage de veines par remplacement de la lizardite (Prichard, 1979). Il a une structure de phyllosilicate 1:1 avec une couche tétraédrique (T) et une couche octaédrique (O) de composition brucitique (Figure 1.1.a) (Wicks, 1979; Wypych *et al.*, 2004). La structure courbe est due à une différence entre la couche octaédrique brucitique et la couche tétraédrique qui cause un recourbement des

couches et permet un enroulement sous forme de tubes serrés qui forment les fibres (Figure 1.1.a et Figure 1.1.b) (Halma *et al.*, 2006).

1.2.3.2 LIZARDITE

La lizardite est un autre polymorphe formé au début du processus de serpentinisation. Ce minéral a une structure planaire avec une structure de phyllosilicate 1:1 avec des couches tétraédriques et octaédriques de composition brucitique (Figure 1.2) (Marcello, 1982; Wicks, 1979). La structure planaire est reliée à un ajustement au niveau de la position des atomes dans les couches pour accommoder la différence entre les deux couches O et T (Wicks, 1979).



Figure 1.1 a) Structure atomique du chrysotile et b) MET et modèle polyédrique du chrysotile [Larachi *et al.* (2010), Turci *et al.* (2007)]



Figure 1.2 Structure atomique et cristalline de la lizardite [Marcello (1982), Stephen (2011)]

1.2.3.3 ANTIGORITE

L'antigorite est l'autre polymorphe de la famille de la serpentine avec une structure ondulée (Wicks, 1979). C'est le dernier à être formé et il est confiné aux surfaces de failles (Prichard, 1979). La structure en phyllosilicate 1:1 est périodique. La différence entre les deux couches tétraédrique et octaédrique explique la structure ondulée (Figure 1.3) (Rucklidge & Zussman, 1965; Stephen, 2011).





1.2.4 RÉACTION GAZ-SOLIDE

La réaction gaz-solide se passe en plusieurs étapes (Figure 1.4) et dépend de plusieurs facteurs (Szekely, 1976) :

- Transfert de masse (diffusion) des réactifs vers la surface externe du solide et des produits gazeux de cette même surface à travers l'interface gaz-solide;
- 2) Diffusion interne du réactif et du produit gazeux à travers la matrice solide;
- Diffusion des réactifs gazeux vers le noyau non-réagi et des produits gazeux du noyau réagi à travers les pores de la matrice (mélange de réagi et non réagi), suivant le modèle à noyau rétrécissant;
- 4) Réaction entre le gaz adsorbé et le solide.

La vitesse de la réaction dépend de la diffusivité du réactif gazeux à travers la surface réactive du solide, des pores et de l'accumulation de couches de produit, jusqu'à la surface non réagie. S'il y a une cassure dans la couche, le gaz peut diffuser plus facilement. La vitesse du transfert de masse dépend de la superficie totale disponible pour le réactif gazeux et le type de produit présent à la surface du solide non réagi (Lacey *et al.*, 1965).



Figure 1.4 Mécanismes de réaction gaz-solide [adapté de Cecchi (2007) et Rousseau (2009)]
1.2.5 TECHNOLOGIES DE CAPTURE ET STOCKAGE DU CARBONE (CSC)

Les technologies CSC sont un concept dans lequel le CO₂ est capturé à la source émettrice puis est ensuite transporté dans un lieu de stockage pour une séquestration permanente (IPCC, 2005; Oelkers & Cole, 2008).

1.2.5.1 CAPTURE DU DIOXYDE DE CARBONE

Le procédé de capture du dioxyde de carbone peut être divisé en trois aspects (1) postcombustion; (2) oxy-fuel combustion et (3) précombustion. Les technologies générales utilisées pour la capture du CO₂ sont la séparation par solvant/adsorbant, la séparation par membrane et la séparation par distillation cryogénique (IPCC, 2005).

1.2.5.2 STOCKAGE DU DIOXYDE DE CARBONE

Pendant les dernières années, plusieurs options ont été proposées pour le stockage du CO₂ capturé, telles que les formations géologiques souterraines, les océans, le stockage biologique ou minéral (IPCC, 2005).

1.2.5.2.1 Séquestration Géologique

La séquestration géologique du CO_2 est l'option la plus utilisée et la plus viable à l'heure actuelle. Dans cette option, le CO_2 capturé est séquestré dans des formations géologiques profondes sous sa forme supercritique. Les formations géologiques communément utilisées sont les réservoirs de gaz et de pétrole anciennement exploités, les réservoirs salins profonds et les veines de charbons non exploitables (IPCC, 2005). Les principaux défis de cette option sont : l'identification et la caractérisation de sites potentiels, la pérennité du stockage et la stabilité du CO_2 , ainsi que la surveillance en continue pour éviter les risques environnementaux liés aux fuites possibles. Un des sites idéaux est la formation Utsira sous la Mer du Nord à Sleipner. Depuis 1996, 1 Mt CO_2 a été injecté avec succès à ce site (Solomon, 2007).

1.2.5.2.2 Séquestration océanique

La séquestration océanique est une autre option dans laquelle le CO₂ est injecté à très grande profondeur dans l'océan où il est isolé de l'atmosphère pour plusieurs années (IPCC, 2005; Pires *et al.*, 2011). Cette option est cependant limitée car elle affecterait négativement l'environnement aquatique en changeant la chimie océanique (Pires *et al.*, 2011).

1.2.5.2.3 Séquestration biologique

La séquestration biologique exploite le processus de photosynthèse naturelle des organismes autotrophes, dans lequel le dioxyde de carbone est assimilé par les organismes en présence de lumière. Les diverses séquestrations biologiques identifiées sont : la bio-séquestration par les algues (Campbell *et al.*, 2009; Darzins *et al.*, 2010; Kadam, 1997), la séquestration par carbone forestier (Polglase *et al.*, 2011; Richards & Stokes, 2004) et la séquestration avec biochar comme support de stockage (Sohi *et al.*, 2009).

1.2.5.2.4 Séquestration minérale

La séquestration du dioxyde de carbone par une voie minérale est une nouvelle branche des technologies CSC, dans laquelle la réaction entre le CO₂ et les oxydes de métaux divalents, ou des minéraux porteurs de ces métaux, produisent un carbonate stable (IPCC, 2005; Oelkers & Cole, 2008; Oelkers *et al.*, 2008). La discussion sur cette option est plus détaillée dans la section 1.2.7.

1.2.6 ADSORPTION DU DIOXYDE DE CARBONE

La capture du dioxyde de carbone par utilisation d'un adsorbant solide avec une forte capacité de régénération du CO₂ a de nombreux avantages sur les autres techniques de capture et de séparation. Les avantages sont une plus faible demande en énergie, faible corrosivité, une bonne sélectivité et facilité de manipulation (Kwon, 2011; Samanta *et al.*, 2011). Les matériaux adsorbants utilisés pour la capture du CO₂ comprennent le charbon activé, les résines d'échange ionique, le gel de silice, l'alumine activée, les matériaux nano-poreux à surface fonctionnalisée à base de silice et de carbone, les oxydes métalliques (CaO), l'hydrotalcite et le zirconate de lithium (Li₂ZrO₃) (Wilcox, 2012). Un bon adsorbant devrait avoir une forte capacité d'adsorption et une bonne sélectivité du CO₂ par rapport à d'autres gaz, une cinétique d'adsorption/désorption acceptable, une possibilité de régénération et un faible coût de l'adsorbant (Kwon, 2011; Samanta *et al.*, 2011). Il y a eu plusieurs adsorbants développés,

physiques et chimiques, et la plupart de leurs propriétés, ainsi que leur capacité de capture du CO₂, ont été décrites dans une récente revue de littérature par Samanta *et al.* (2011). Le Tableau 1.1 montre les propriétés physiques et la capacité d'adsorption du CO₂ de certains adsorbants solides utilisés.

-					
Adsorbant solide	BET surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Composition des gaz	Capacité de capture du CO ₂ (gCO ₂ / g adsorbant)	Références
Charbon activé	1300	0,6-0,8	17% CO ₂ , 79% N ₂ , 4% O ₂	0,18	(Na <i>et al.</i> , 2001)
Zéolite 13X	726	0,25	15% CO ₂ , 85% N ₂	0,22	(Ko <i>et al</i> ., 2002)
Zéolite/ Charbon activé	620	0,19	15% CO ₂ , 85% N ₂	0,22	(Ko <i>et al.</i> , 2002)
Aminé SBA-15 ¹	200~230		10% CO ₂ , 90% He with~2% H ₂ O	0,07~0,18	(Gray <i>et al</i> ., 2005)
SBA-HA ²	-	-	10% CO₂/Ar -20 mL/min saturé avec H₂O	0,09	(Hicks <i>et al.</i> , 2008)
Li_2ZrO_3	5	0,02	10% CO ₂ , 90% N ₂	0,22~0,29	(Ochoa-Fernandez <i>et al.</i> , 2007)
Hydrotalcite	271	0,55	11% CO ₂ , 89% N ₂	0,04	(Yong <i>et al.</i> , 2000)
MOF-210 ³	6240	3,60	-	2,40	(Furukawa <i>et al</i> ., 2010)

Tableau 1.1	Propriétés	s physique	s et	capacité	d'adsorption	du	CO_2	de	différents	adsorbants
	solides [n	nodifié de (h	(wor	1 (2011) e	t Samanta et a	1. (2	011)]			

¹ type de silice mésoporeuse aminée (Santa Barbara Amorphous type matériel); ² type d'aminosilice mésoporeuse hyperbranchée amorphe; ³ variété de cadre organométallique

1.2.7 SÉQUESTRATION MINÉRALE DU DIOXYDE DE CARBONE

La carbonatation minérale a été suggérée en premier par Seifritz (1990), avec l'idée de faire réagir le CO₂ avec des minéraux calciques pour former les carbonates correspondants. Le fait le plus intéressant est que la carbonatation minérale est un phénomène naturel connu faisant

partie du processus d'altération des silicates (Huijgen & Comans, 2003). Naturellement, la carbonatation minérale a une cinétique très lente et se passe sur des temps géologiques. La méthode est intéressante car la carbonatation est exothermique et thermodynamiquement possible sous des conditions normales (Huijgen & Comans, 2005; Sipilä *et al.*, 2008). Le principal intérêt de cette méthode comparativement à d'autres est que le stockage du CO_2 est permanent sous forme de carbonate, un minéral stable sur de longue période. Les recherches se sont donc concentrées sur le développement d'un procédé qui accélèrerait la carbonatation minérale à un niveau acceptable (Huijgen & Comans, 2003; Sipilä *et al.*, 2008). La Figure 1.5 représente les concepts pour adapter la carbonatation minérale aux industries et centrales énergétiques. Le CO_2 émis d'une cheminée industrielle est carbonaté par l'entremise des matériaux, contenant du calcium ou du magnésium, pouvant être des résidus miniers ou industriels, tandis que le produit final sera réutilisé ou enfouis (IPCC, 2005). Il existe différentes méthodes de carbonatation minérale et la plupart ont été discutées dans deux importantes revues de littérature par Huijgen *et al.* (2005) et Sipilä *et al.* (2008).



Figure 1.5 Schéma du procédé de carbonatation minérale [adapté de IPCC (2005)]

1.2.7.1 SÉLECTIONS DES MINÉRAUX

Les critères principaux pour la sélection des minéraux sont: a) la disponibilité des minéraux en quantité, le pourcentage de la composante réactive (Mg et Ca); b) le pourcentage d'impuretés; c) la présence de composants pouvant inhiber la réaction; et d) la possibilité de former un sousproduit stable et sécuritaire pour l'environnement (Huijgen & Comans, 2003). Les silicates de magnésium et de calcium tels que la serpentine, l'olivine et la wollastonite ont été envisagés comme matériaux potentiels grâce à leur relative abondance dans la nature (Huijgen & Comans, 2003; IPCC, 2005). En plus de ces formes naturelles, plusieurs résidus qui contiennent du magnésium et du calcium pourraient être utilisés tel quel : les résidus de l'extraction du chrysotile, les résidus industriels comme les scories, le béton usé, les cendres volantes, etc. (Huijgen & Comans, 2005; IPCC, 2005). Parmi ces différents matériaux, les minéraux silicatés magnésiens ont été les plus étudiés en raison de leur présence mondiale, la forte teneur en composant réactif et la valeur intéressante de leurs R_{CO2} (le rapport de la masse de minéral sur la masse de CO_2 fixé) (Goff & Lackner, 1998; IPCC, 2005; Lackner *et al.*, 1995).

1.2.7.2 PRÉTRAITEMENT DU MINÉRAL

Les options de prétraitements ont été introduites dans le procédé pour activer le minéral et améliorer la vitesse de réaction. Les techniques de prétraitements communément employées sont : broyage, séparation magnétique, activation mécanique et thermique et traitement chimique (Fauth *et al.*, 2002; Huijgen & Comans, 2005; Koukouzas *et al.*, 2009; Maroto-Valer *et al.*, 2005).

Le broyage conventionnel permet d'augmenter la surface spécifique et de créer des imperfections dans la matrice cristalline. Des études précédentes ont prouvé que la réduction de taille des grains par un broyage intensif permet d'augmenter significativement la vitesse de la réaction de la carbonatation minérale (Gerdemann *et al.*, 2003; O'Connor *et al.*, 2000b).

La séparation magnétique est une technique largement utilisée pour séparer des éléments magnétiques, tel que le fer, de l'alimentation, pour la purification des minéraux et la concentration des composés magnétiques (Kelland, 1973). Le principe de base est l'interaction entre les différentes forces dans un champ magnétique telles que les forces magnétique, gravitationnelle, hydrodynamique et inter-particulaires (Oberteuffer, 1974). La séparation magnétique peut se faire en condition sèche ou humide, avec faible ou haute intensité,

dépendamment de la susceptibilité magnétique du matériel à séparer (Bronkala, 1978). Les autres critères de sélection sont la masse de l'alimentation, la taille des particules, la responsivité magnétique relative, la densité de pulpe, la pureté requise dans le concentré, la température, l'intensité de champ, le débit, la vitesse de l'eau de lavage, la viscosité moyenne effective, les coûts d'opération et la capacité à être manipulé (Bronkala, 1978; Svoboda, 1987).

La séparation magnétique, appliquée à la carbonatation minérale, permettrait d'éviter la formation d'une couche d'oxyde de fer dans une atmosphère oxydante qui freinerait la diffusion du CO₂ vers la partie réactive (Fauth *et al.*, 2000). Comme il est coûteux et difficile de réaliser la carbonatation dans une atmosphère non-oxydante, la séparation magnétique a été suggérée pour l'enlèvement des parties magnétiques (Huijgen & Comans, 2003). De plus, effectuer cette opération avant la carbonatation permettrait également d'améliorer la vitesse de réaction (Fauth *et al.*, 2000; Koukouzas *et al.*, 2009; O'Connor *et al.*, 2001). Elle serait également plus efficace avant le traitement thermique afin d'éviter la formation d'une couche d'hématie passive (Huijgen & Comans, 2003).

Le traitement mécanique proposé jusqu'à présent est l'attrition de haute énergie. Ce type de broyage peut permettre un changement dans la structure et augmenter la surface spécifique, et ainsi favoriser la capacité de carbonatation (Baláž *et al.*, 2008; Fabian *et al.*, 2010). Les études ont démontré que ce broyage augmente la vitesse de dissolution des minéraux lors de la carbonatation en milieu aqueux (Haug, 2010; Haug *et al.*, 2010).

Le traitement thermique permet d'enlever l'eau superficielle et au niveau structural d'un minéral ce qui permet de créer une structure plus ouverte. De nombreuses études ont été effectuées sur le traitement thermique de la serpentine et ont démontré qu'une température entre 600-650 °C était la plus efficace pour ce traitement (Balucan *et al.*, 2011; Brindley, 1957; Cattaneo *et al.*, 2003; Crummett, 2005; Jolicoeur & Duchesne, 1981; Nagamori *et al.*, 1980). La Figure 1.6 est une représentation schématique de la réaction générale des fibres de chrysotile subissant un traitement thermique dynamique.

Les études ont prouvé que le traitement thermique des échantillons minéraux augmentait la vitesse de carbonatation (Maroto-Valer *et al.*, 2005; O'Connor *et al.*, 2004a; O'Connor *et al.*, 2004b). Cependant, la demande en énergie pour cette option est relativement importante. O'Connor *et al.* (2004a) ont estimé que l'énergie nécessaire pour un traitement thermique (630 °C, 2 h) de la serpentine était d'environ 200-250 kWh / t. Plus tard, Sipilä *et al.* (2008) ont recalculé et corrigé cette valeur à 326 kWh / t pour la lizardite et à 293 kWh / t pour l'antigorite. De même, de récentes expériences ont abouti à une perte de 90% de l'eau liée au réseau

18

cristallin à 630 °C (30 min) à pression ambiante; l'énergie correspondante a été estimée à 65-75 kWh / t.



Figure 1.6 Schéma de la réaction thermique du chrysotile [Jolicoeur & Duchesne (1981)]

Le traitement chimique a été utilisé soit pour l'activation minérale soit pour augmenter la cinétique de dissolution des minéraux. Les produits communément employés dans les études sont HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃, NaOH, KOH, solution de MgSO₄, Mg(OH)₂, acide acétique, HCOOH, NH₃, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ et NH₄NO₃. Parmi ces produits, H₂SO₄ était le plus efficace pour augmenter la surface spécifique et l'extraction du magnésium de la serpentine (Eloneva *et al.*, 2009; Huijgen & Comans, 2005; Maroto-Valer *et al.*, 2005; O'Connor *et al.*, 2001; Sipilä *et al.*, 2008).

1.2.7.3 THERMODYNAMIQUE DE LA CARBONATATION MINÉRALE

L'équation générale de la réaction de carbonatation minérale peut être exprimée selon l'Équation 1.1. Théoriquement, le dioxyde de carbone réagit avec les oxydes de métaux divalents pour produire un carbonate avec libération de chaleur.

Équation 1.1 MO + $CO_2 \rightarrow MCO_3$ + chaleur

Dans l'Équation 1.1, M représente les métaux alcalino-terreux tels que magnésium et calcium. La quantité de chaleur libérée dépend de la teneur en métal et de la composition chimique de l'oxyde métallique.

Les réactions exothermiques entre les oxydes de magnésium ou calcium et le CO₂ sont exprimées dans les Équations 1.2 et 1.3. Les carbonates formés lors de ces réactions sont plus stables dû à un faible niveau d'énergie (Schmidt & Romanosky, 2001).

Équation 1.2 CaO (s) + CO₂ (g) \rightarrow CaCO₃ (s) (Δ H_r = -179 kJ/mol)

Équation 1.3 MgO (s) + CO₂ (g) \rightarrow MgCO₃ (s) (Δ H_r = -118 kJ/mol)

Un des points intéressants est que le phénomène de carbonatation minérale se passe naturellement lors du processus de serpentinisation (Équation 1.4) (Gerdemann *et al.*, 2003).

Équation 1.4 Processus de serpentinisation

 $2 \text{ Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{CO}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{MgCO}_3(\Delta\text{H}_r = -69 \text{ kJ/mol})$

Des exemples typiques de carbonatation minérale avec l'olivine, la serpentine et la wollastonite à conditions ambiantes sont présentés dans les Équations 1.5, 1.6 et 1.7, respectivement (les valeurs thermodynamiques sont calculées selon le logiciel Outotec HSC chemistry 7.0).

Équation 1.5 Réaction de carbonatation avec l'olivine

 $Mg_2SiO_4 + 2CO_2(g) \rightarrow 2 MgCO_3 + SiO_2(\Delta H_{r298} = -89 \text{ kJ/mol}; \Delta G_{r298} = -12,7 \text{ kJ/mol})$

Équation 1.6 Réaction de carbonatation avec la serpentine

 $Mg_{3}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 3 CO_{2} (g) \rightarrow 3 MgCO_{3} + 2 SiO_{2} + 2 H_{2}O(I) (\Delta H_{r298} = -64 \text{ kJ/mol}; \Delta G_{r298} = -5,8 \text{ kJ/mol})$

Équation 1.7 Réaction de carbonatation avec la wollastonite

 $CaSiO_3 + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3 + SiO_2(\Delta H_{r298} = -90 \text{ kJ/mol}; \Delta G_{r298} = -40,6 \text{ kJ/mol})$

Les valeurs négatives pour l'enthalpie et l'énergie libre indiquent que, théoriquement, la carbonatation de l'olivine, de la serpentine et de la wollastonite est thermodynamiquement spontanée sous conditions ambiantes. À pression ambiante, les températures de décomposition des carbonates de calcium et de magnésium sont au-dessus de 900 °C et 300 °C, respectivement (IPCC, 2005). Cependant dans ces conditions, la carbonatation minérale est très lente. Une augmentation de la température pourrait accélérer la réaction et causer une cinétique chimique plus rapide. Cependant, à haute température, l'équilibre chimique favorise plutôt le CO_2 sous forme gazeuse que la fixation du CO_2 sous forme solide (carbonates) (Huijgen & Comans, 2005). Cela pourrait être contourné par l'augmentation de la pression en même temps qu'une augmentation de la température pour maintenir la carbonatation thermodynamiquement favorable. Le Tableau 1.2 présente les températures maximales envisageables pour la carbonatation de trois différents silicates à différentes pressions de CO_2 .

 Tableau 1.2
 Température maximale possible pour la carbonatation de différents minéraux à diverses pressions de CO₂ [Marini (2007)]

Minéral	Formule chimique	T _{max} (℃) à 1 atm CO ₂	T _{max} (℃) à 10 atm CO ₂	T _{max} (℃) à 100 atm CO ₂	T _{max} (℃) à 500 atm CO₂
Forsterite	Mg₂SiO₄	211	272	351	423
Wollastonite	CaSiO₃	309	391	503	610
Chrysotile	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	135	201	296	368

1.2.7.4 PROCÉDÉ DE CARBONATATION MINÉRALE

La carbonatation minérale peut être soit in-situ soit ex-situ. La carbonatation minérale *in-situ* peut-être réalisée au sein d'une formation géologique telle que le basalte ou la péridotite où la roche réagirait avec le CO₂ injecté pour former un carbonate (IPCC, 2005; Matter & Kelemen, 2009). La carbonatation minérale *ex-situ* prend place dans un réacteur. Elle est elle-même divisée en carbonatation minérale directe et indirecte. *La carbonatation directe*, dans laquelle la carbonatation se passe en une seule étape, peut être réalisée soit en milieu aqueux soit suivant la voie de réaction gaz-solide (Eloneva *et al.*, 2009; Kwon, 2011). *La carbonatation indirecte*, dans laquelle la réaction se passe en deux ou plusieurs étapes consécutives, peut également être réalisée en milieu aqueux ou selon la réaction gaz-solide (Sipilä *et al.*, 2008).

Les critères de sélections des procédés de carbonatation sont les suivants:

- L'énergie minimum requise et l'efficacité maximale (CO₂ évité/CO₂ capturé) nécessaire pour le procédé;
- 2. Complète récupération des produits chimiques, si utilisés lors de la réaction;
- 3. Réaction à cinétique rapide (moins d'une heure) pour réduire les coûts et l'énergie;
- 4. Production d'un sous-produit stable et sécuritaire pour l'environnement.



La Figure 1.7 représente le schéma pour la carbonatation minérale ex-situ.



1.2.8 HISTORIQUE DE LA CARBONATATION MINÉRALE EX-SITU

La méthode a été suggérée en premier par Seifritz (1990) et plus tard, Dunsmore (1992) a discuté les concepts de liaison du CO₂ avec les minéraux calciques et magnésiens pour former les carbonates correspondants. Cette section présente les différents travaux de recherche importants sur la carbonatation minérale en conditions aqueuse ou gaz-solide.

1.2.8.1 MÉTHODES EN CONDITION AQUEUSE

La carbonatation en milieu aqueux est la technologie la plus développée et la plus prometteuse, qui se produit suivant trois mécanismes importants (1) dissolution du CO_2 dans l'eau, (2) lixiviation des cations (Torróntegui, 2010) du métal réactif lors de la dissolution du silicate et (3) précipitation du carbonate. Ces trois mécanismes peuvent être réalisés dans un même réacteur (méthode directe) ou dans des montages différents successifs (méthode indirecte) (Torróntegui, 2010).

Les premières recherches sur la méthode en voie aqueuse, portant sur la wollastonite, ont été rapportées par Kojima et al (1997). Plus tard, des recherches plus approfondies ont été réalisées, avec par exemple l'utilisation d'une solution de Na₂HCO₃ à 0,64 M et de NaCl à 1 M, au Centre de Recherche d'Albany (ARC) aux États-Unis. Ce groupe de recherche a également étudié les différents types de prétraitement pour augmenter le taux de carbonatation (Gerdemann et al., 2003; Gerdemann et al., 2004; Gerdemann et al., 2007; O'Connor et al., 2001; O'Connor et al., 2002; O'Connor et al., 2000a; O'Connor et al., 2000b; O'Connor et al., 2004a; O'Connor et al., 2004b). Un groupe de recherche du Laboratoire National de Los Alamos (LANL) a également travaillé sur diverses possibilités dans cette voie (Grimes et al., 2011; Lackner et al., 1997a; Lackner et al., 1997b; Lackner et al., 2008; Lackner et al., 1995). Outre ces travaux, des études alternatives pour améliorer la cinétique de dissolution du magnésium ont également été rapportées sur cette voie (Haenchen et al., 2006; Haug, 2010; Munz et al., 2009). L'utilisation d'acide acétique, en méthode indirecte, a été développée par Kakizawa et al. (2001), mais cette possibilité a perdu de son attrait à cause des difficultés liées à la récupération de l'acide. Des études plus récentes ont été effectuées sur la carbonatation des résidus miniers magnésiens. Dans ces travaux, les conditions ont été gardées les plus faibles possibles (température ambiante, faible pression) avec un gaz de composition proche d'un flux gazeux de cimenterie ($CO_2/O_2/N_2$, 18%/4%/balance N₂). Le mélange gazeux est mis directement au contact du mélange eau/résidus afin d'éviter toute capture et concentration du CO_2 . Les bons résultats obtenus (0,28 g CO_2 /g résidus a été fixé sous forme de carbonate pur) dans ces conditions ont permis d'estimer que ce procédé générerait des profits (Pasquier, 2014; Pasquier et al., 2014). Le Tableau 1.3 représente les travaux les plus importants et les taux de carbonatation associés.

1.2.8.2 MÉTHODE DE CARBONATATION GAZ-SOLIDE

La méthode gaz-solide est la plus simple approche vers la carbonatation minérale. Le minéral magnésien ou calcique réagit directement avec le CO₂ pour produire le carbonate correspondant (Sipilä *et al.*, 2008; Torróntegui, 2010). Les avantages d'utiliser cette méthode tiennent à ses caractéristiques exothermiques qui pourraient, théoriquement, compenser les demandes en énergie nécessaires pour le procédé total (Zevenhoven *et al.*, 2008). La carbonatation gaz-solide peut être effectuée soit en une seule étape (méthode directe) soit en plusieurs étapes (méthode indirecte) (Fagerlund, 2012). La plupart du temps, les études sur cette méthode ont été conduites dans une atmosphère sèche. Cependant, les faibles taux de carbonatation obtenus ont poussé les recherches à s'orienter vers l'utilisation de faible quantité de vapeur d'eau car sa présence semble augmenter la carbonatation gaz-solide (Gravel, 2011; Kwon *et al.*, 2011a; Larachi *et al.*, 2010; Larachi *et al.*, 2012).

Les premiers travaux sur la carbonatation gaz-solide ont été développés par Lackner et al. (1995) avec l'extraction d'hydroxydes, par l'acide chlorhydrique, des minéraux silicatés (Lackner et al., 1997a; Lackner et al., 1997b; Lackner et al., 1995). Cependant, cette méthode présente une très faible vitesse de réaction et est limitée thermodynamiquement. Les recherches sur cette option ont été abandonnées aux États-Unis et les groupes de recherche se sont concentrés sur la méthode aqueuse. La plupart des études les plus récentes proviennent d'un groupe de recherche finlandais, qui a repris au début des années 2000 (Zevenhoven & Kohlmann, 2002; Zevenhoven et al., 2002). Comme la méthode de carbonatation directe ne donnait pas de résultats de carbonatation, l'équipe s'est penchée sur la voie de carbonatation indirecte. La méthode développée dans ce laboratoire consiste en une réaction gaz-solide en plusieurs étapes avec la production d'hydroxydes de magnésium [Mg(OH)₂] à partir de la serpentine et par la suite, sa carbonatation dans une étape séparée (Fagerlund, 2012; Fagerlund et al., 2012a; Fagerlund et al., 2012b; Fagerlund et al., 2011; Fagerlund et al., 2010; Fagerlund et al., 2009; Nduagu, 2012; Nduagu et al., 2012a; Nduagu et al., 2012b; Nduagu et al., 2012c; Zevenhoven et al., 2013). Le procédé pour la production de Mg(OH)₂ a été développé par Nduagu et al. (2012) et les études de carbonatation avec le Mg(OH)2 ont été effectuées par Fagerlund et al. (2012).

Les études récentes montrent que l'addition d'une petite quantité d'eau ou de vapeur d'eau augmente la carbonatation gaz-solide (Assima *et al.*, 2012; Beruto & Botter, 2000; DaCosta *et al.*, 2010; Fagerlund *et al.*, 2012a; Fricker & Park, 2013; Gravel, 2011; Highfield *et al.*, 2013;

Kwon, 2011; Kwon *et al.*, 2011a; Kwon *et al.*, 2011b; Larachi *et al.*, 2012; Larachi *et al.*, 2010; Manovic & Anthony, 2010; Nikulshina *et al.*, 2007). Certaines de ces études sur la capacité de l'eau à augmenter la réaction de carbonatation ont été réalisées par un groupe de recherche de l'Université Laval. Ces travaux sont principalement concentrés sur les mécanismes de réaction et l'augmentation du taux de carbonatation. La plupart de ces recherches ont été effectués sur des minéraux de la famille de la serpentine (Daldoul, 2009; Gravel, 2011; Larachi *et al.*, 2012; Larachi *et al.*, 2010; Pronost *et al.*, 2011). Un groupe de recherche des États-Unis s'est également consacré à l'étude de l'impact de la vapeur d'eau sur la carbonatation de phases minérales pures (DaCosta *et al.*, 2010; Kwon, 2011). Le Tableau 1.4 montre les travaux les plus importants sur la carbonatation gaz-solide.

Méthode	Minéral	Milieu aqueux	% de CO ₂	Température (℃)	Pression (bar)	Temps (min)	Efficacité (%)	Références
Indirecte	Wollastonite	Acide acétique	100	60	30	10	75	(Kakizawa <i>et al.</i> , 2001)
Indirecte	Mg(OH) ₂ extrait de la serpentine	0,64 M NaHCO₃, 1 M NaCl	100	20	45	210	53	(Maroto-Valer <i>et al.</i> , 2005)
Directe	Résidus serpentinite	Eau distillée	18	21 ± 4℃	10.2	15	63	(Pasquier, 2014)
Directe	Serpentine	0,64 M NaHCO ₃ , 1 M NaCl	100	185	150	30	80	(O'Connor <i>et al.</i> , 2002)
Directe	Serpentine activée par vapeur	0,64 M NaHCO ₃ , 1 M NaCl	100	155	126	60	60	(Maroto-Valer <i>et al.,</i> 2005)
Directe	Wollastonite	Eau déminéralisée	100	200	20	15	70	(Huijgen <i>et al</i> ., 2006)
Directe	Wollastonite	Eau distillée	100	100	40	60	82	Cross. ref. (Sipilä <i>et</i> <i>al.</i> , 2008)
Directe	Olivine	0,64 M NaHCO₃, 1 M NaCl	100	185	150	60	50	Cross. ref.(Sipilä <i>et</i> <i>al.</i> , 2008)

Tableau 1.3 Principaux travaux sur la carbonatation minérale par voie aqueuse

Minéral	Voie étudiée	Type de gaz	Température (°C)	Pression (bar)	Temps (min)	Efficacité	Références
Serpentine	Sec, directe	Pur CO ₂	500	340 ^b	120	25%	(Lackner <i>et al.</i> , 1997a)
Serpentine	Directe, sec et humide (5 vol% H ₂ O)	15% vol% CO_2 balance N_2	200, 1000→200	1ª, 15ª	180	Négligeable	(Zevenhoven <i>et</i> <i>al.</i> , 2002)
Résidus CPA ¹	Sec, directe	Pur CO ₂	400	1 ^b	360	57% (0,12 gCO₂ / g APC)	(Baciocchi <i>et al.</i> , 2006)
Résidus CPA ¹	Sec, directe	10% CO₂ balance Argon	400	1 ^a	2.5	60%	(Prigiobbe <i>et al.</i> , 2009)
Olivine	Sec, directe	Pur CO ₂	400	1000 ^b	240	57%	(Dufaud <i>et al.</i> , 2009)
Mg(OH) ₂ extrait de la serpentine	Sec, multi-étapes	Pur CO₂	500	20 ^b	5 - 10	>50%	(Fagerlund, 2012; Zevenhoven <i>et al.</i> , 2013)
Olivine	Directe, sec et humide (8,3 vol% H₂O)	10 vol% CO_2 balance N_2	200	-	1 - 5	0,14 gCO ₂ / g Olivine	(Kwon <i>et al.</i> , 2011b)
Meta- chrysotile	Directe humide (1 bar H₂O)	Pur CO ₂	130	31 ^b	60	70%	(Gravel, 2011; Larachi <i>et al.</i> , 2012)

Tableau 1.4	Principaux travaux sur la carbonatation minérale gaz-solide
	the second of the second and the second of t

¹ Résidus des Contrôles de Pollution de l'Air; ^a pression de gaz totale; ^b pression partielle de CO₂

1.2.9 SYNTHÈSE DE LA REVUE DE LA LITTÉRATURE

La carbonatation minérale est une alternative intéressante pour la séguestration du carbone s'il est possible de développer un procédé simple, économiquement et énergiquement réalisable tout en atteignant des taux de carbonatation et une cinétique acceptables. Cette technologie présente moins de risques environnementaux puisqu'elle permet un stockage permanent du CO₂ séquestré. Depuis 1995, plusieurs possibilités ont été étudiées en carbonatation minérale, mais aucune n'a atteint, à l'heure actuelle, un niveau de démonstration industrielle. La carbonatation minérale par voie aqueuse a été discutée dans de nombreuses revues et publications. L'intérêt pour cette technologie est lié au fait qu'elle offre une méthode de carbonatation prometteuse pour de nombreux minéraux, résidus miniers et industriels. Théoriquement, la voie directe gaz-solide semble être la plus simple approche car c'est une méthode qui est exothermique et qui exclue l'ajout d'eau et de produits chimiques. Cependant cette méthode a perdu de son attrait car les vitesses et les taux de carbonatations obtenus jusqu'à présent sont faibles, même à haute pression et température (Sipilä et al., 2008; Torróntegui, 2010). Des études plus récentes ont cependant démontré que ce type de carbonatation minérale directe des gaz de combustion, et utilisant de faibles guantités d'eau, avaient un potentiel de carbonatation. Cependant, des problèmes avec la cinétique et l'étendue de la carbonatation limitent encore son application pratique (Kwon, 2011). D'autres recherches sont donc nécessaires dans cette méthode, avec différentes approches, pour atteindre un taux de carbonatation et une cinétique raisonnables.

Le prétraitement des minéraux semble inévitable pour obtenir des vitesses de réaction acceptables avec la méthode de carbonatation directe. La séparation magnétique, effectuée avant la carbonatation minérale, a un effet positif sur les matériaux contenant des impuretés magnétiques. Cela permettrait à la fois une augmentation de la réactivité du matériel et l'apport d'une valeur ajoutée au procédé par la production, en fin de procédé, d'un concentré/minerai de fer (Lackner *et al.*, 2008). Éviter le traitement thermique permettrait également de réduire considérablement la demande en énergie du procédé général.

La comparaison entre les différentes voies de carbonatation n'est pas évidente car la plupart de ces méthodes sont en cours de recherche. Les informations importantes sur certains aspects des procédés telles que: l'acceptation du publique, le cycle de vie, la réduction en coût et énergie, l'exploitation de la nature exothermique de la réaction et la récupération totale de l'eau et des additifs chimiques sont encore à l'étude.

D'après le rapport présenté par le GIEC, le coût du procédé de stockage (sans compter la capture du CO₂ et le coût du transport) avec olivine (normale : 61% en 1 h; activée : 81% en 1 h) est de 55 et 59 US \$/tCO₂ respectivement. La majeur partie du coût provient de l'extraction, de la purification et de l'activation du minerai (19 à 27 \$/t de minerai). Cela pourrait être réduit par l'utilisation de résidus miniers ou des déchets de diverses activités industrielles qui contiendraient du magnésium et du calcium en concentration acceptable. L'utilisation directe des gaz de combustion permettrait également d'éliminer le besoin de capture et de préconcentration du CO₂. De plus, la production de produits à valeurs ajoutées tels que la magnésite et l'oxyde de fer permettrait de fournir un bonus économique au procédé. Globalement, l'intégration de stratégies telles que la séparation magnétique, l'utilisation de résidus disponibles facilement et des gaz de combustion de stratégies telles que la séparation magnétique, l'utilisation de résidus disponibles facilement et des gaz de combustion de stratégies telles que la séparation magnétique, l'utilisation de résidus disponibles facilement et des gaz de combustion dans un procédé pourrait réduire les coûts de manière significative.

Le présent travail de recherche se concentre sur le développement d'une méthode de carbonatation directe gaz-solide appliquée à un mélange gazeux, de composition proche d'un gaz de cimenterie, à l'aide de résidus miniers, riches en plusieurs phases minérales potentiellement réactives. Ces aspects novateurs permettraient de développer un procédé simple et peu coûteux, et possiblement applicable à l'échelle industrielle.

1.3 DEFI DE RECHERCHE, HYPOTHÈSE, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ

1.3.1 DÉFI DE RECHERCHE ET HYPOTHÈSE

Le principal défi du travail de recherche présenté est d'améliorer le taux et la cinétique de la réaction de carbonatation gaz-solide et de pouvoir développer un procédé simple, économiquement et énergiquement faisable pour réduire les émissions industrielles de CO₂.

Le travail est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adaptation du phénomène de serpentinisation (altération naturelle des silicates) à un procédé de carbonatation ex-situ, avec des conditions accélérées pourrait être une solution pour la séquestration du CO₂ industriel;
- La stratégie de combiner les résidus de serpentinite et de gaz de combustion en un seul procédé pourrait améliorer le procédé général au niveau des coûts et de l'énergie;
- L'utilisation directe d'un mélange gazeux contenant du CO₂, sans étape de capture et de pré-concentration de ce dernier, permettrait de limiter les coûts associés à cette étape;
- L'utilisation du résidu de serpentinite, un matériel riche en plusieurs phases minérales magnésiennes potentiellement réactives, pourrait augmenter la capacité totale de capture du CO₂ des gaz de combustion;
- 5) L'utilisation de la méthode de carbonatation directe gaz-solide pourrait simplifier le procédé puisque cette méthode n'utilise ni eau, ni additif chimique. De plus, l'aspect exothermique de cette méthode serait un apport énergétique pour l'ensemble du procédé.

1.3.2 OBJECTIFS

L'objectif global de cette étude est d'estimer la possibilité d'utiliser la carbonatation minérale des résidus de serpentinite pour séquestrer des gaz de combustion industriels et d'identifier le champ d'application du procédé pour le développer comme une option viable pour la séquestration du CO₂ industriel. De manière à réaliser cet objectif, le travail de recherche présenté ici a mis en place les différents objectifs suivants :

31

- 1) Étudier et évaluer la nécessité de prétraitement de matériels tels que le broyage, la séparation magnétique et le traitement thermique;
- Étudier et optimiser les conditions pour maximiser la séparation magnétique des impuretés de fer contenues dans les résidus et identifier le potentiel de valorisation commerciale des sous-produits magnétiques;
- Optimiser les conditions de réaction du résidu pour une efficacité maximale d'enlèvement du CO₂ dans une réaction gaz-solide;
- Évaluer la capacité maximale d'enlèvement du CO₂ par les résidus dans les conditions sèches;
- 5) Estimation des capacités de carbonatation minérale à sec du matériel en présence et en absence de vapeur d'eau;
- Identifier les implications du procédé et suggérer des modifications dans le design et la méthode;
- Identifier et discuter les champs d'application potentiels du matériel d'alimentation et du procédé pour une application industrielle de la séquestration du CO₂.

1.3.3 ORIGINALITÉ DE RECHERCHE

Cette étude porte sur une nouvelle approche, avec l'intégration des trois stratégies importantes dans un même procédé :

- L'utilisation des résidus de serpentinite plutôt que des minéraux purs permettrait d'éviter les coûts reliés à une exploitation minière et à une purification/traitement du minerai/minéraux;
- L'utilisation directe de gaz de combustion plutôt que du CO₂ pur pourrait éliminer l'étape de capture et de concentration du CO₂;
- La réalisation de la séparation magnétique avant la carbonatation minérale pourrait augmenter la carbonatation et fournir un produit à valeur ajoutée commercialisable par l'obtention de concentrés de fer.

Cette étude suppose que l'intégration de ces trois facteurs dans une seule méthode/étape de carbonatation pourrait réduire le coût total du procédé et augmenter le taux de carbonatation.

1.4 MATÉRIEL ET MÉTHODES

Les matériaux utilisés pour cette étude sont des résidus de serpentinite provenant de deux mines différentes du Sud du Québec. Les premiers échantillons proviennent d'une mine d'extraction de fibres de chrysotile à Black Lake. Les autres échantillons proviennent d'une ancienne mine de chromite, American Chrome, près de la municipalité de Coleraine. Les résidus de la mine de Black Lake seront appelés dans le reste du texte « Résidus de Serpentinite d'extraction Minière » ou RSM (en anglais dans les articles : Serpentinite Mining Residues – SMR). Les résidus provenant de la mine American Chrome seront appelés « Résidus d'American Chrome » ou RAC (en anglais : American Chrome Residues – ACR). Les résidus ont été concassés puis broyés finement (Moulin Bleuler – NAEF model M04/06 à contenant rotatif) (Figure 1.8) avant d'être utilisés dans les séries d'expériences.



Figure 1.8 Photographies des résidus concassés (à gauche) et broyés (à droite)

1.4.1 TECHNIQUES ANALYTIQUES

1.4.1.1 GRANULOMETRIE

La taille des grains et leur distribution dans les résidus ont été analysées avec un granulomètre laser (analyseur Horiba, modèle LA-950V2). L'analyseur donne la moyenne, la médiane et la distribution en pourcentage cumulatif des particules pour chaque taille.

1.4.1.2 ANALYSES ÉLÉMENTAIRES

La composition élémentaire des résidus a été déterminée par analyse ICP-AES (Plasma à Couplage Induit avec Spectromètre d'Émission Atomique plasma, Varian 725-ES, Modèle Vista-AX CCO *Simultaneous ICP-AES, Palo Alto, CA, États-Unis*) après fusion alcaline (fluxeur Claisse) au métaborate de lithium. Les certifiés utilisés ont été fournis par divers laboratoires (USGS : W2, BCR2, BHVO2 – ZAF : SARM1 et SARM5).

1.4.1.3 MINÉRALOGIE

Les phases minérales présentes dans le résidu avant et après réaction seront analysées par diffractométrie des rayons X (DR-X) avec un analyseur Siemens D5000 disponible dans les laboratoires de l'Université Laval (radiation Cu Kα, balayage de 2 à 65° en 0,02°/s).

1.4.1.4 MINÉRALOGIE, MORPHOLOGIE, SEMI-QUANTITATIF

L'imagerie microscopique et les analyses semi-quantitatives des résidus ont été effectués avec un Microscope Électronique à Balayage – Spectromètre à Énergie Dispersive (MEB-SED) de modèle Zeiss EVO 50 Smart.

1.4.1.5 SURFACE SPÉCIFIQUE ET POROSITÉ

La surface spécifique et la porosité moyenne du résidu ont été déterminées à l'aide d'un analyseur BET (BELSORP-max, BEL Japan Inc). Pour cette étude, l'échantillon est chauffé à

110 °C et les isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K sont mesurées en réduisant la pression résiduelle à 10^{-5} Torr.

1.4.1.6 ANALYSES DE CARBONE

La teneur en carbone inorganique des résidus avant et après réaction a été mesurée à l'aide d'un analyseur CHNS (Leco CHNS-932 auto analyseur).

1.4.2 CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS

La taille moyenne de grains, la surface BET, le diamètre et le volume des pores après deux broyages successifs des résidus de serpentinite sont présentés dans le Tableau 1.5. La composition chimique des résidus est donnée au Tableau 1.6. Les valeurs sont dans la gamme de composition connue pour les minéraux de la famille de la serpentine (lizardite, chrysotile et antigorite). La présence de fer peut être attribuée à la substitution du Mg dans la structure de la serpentine et à la présence de magnétite. Les analyses DR-X (Annexe A, Figure A. 1 a-b) confirme que la phase majoritaire est de la lizardite avec une présence de chrysotile, brucite et magnétite pour le résidu de Black Lake tandis que la lizardite, associée à de la magnétite et de la chromite, caractérise le résidu d'American Chrome. Les images MEB rétrodiffusées pour le résidu d'American Chrome sont montrées à la Figure 1.9. Les analyses SED sont marquées par un point rouge. Le point 'A' confirme la présence de lizardite tandis que le point B confirme la présence de chromite et de magnétite. Ces différentes caractéristiques confirment que les résidus contiennent principalement de la lizardite associée avec des minéraux en quantité plus faible.

rapieau 1.5 Froprietes privsiques des residus de serperitin	Tableau 1.5	Propriétés	physiques	des résidus	de	serpentinite
---	-------------	------------	-----------	-------------	----	--------------

Résidus	Taille moyenne (μm)	Surface spécifique ^b (m ² /g)	Diamètre pore ^b (nm)	Volume de pore ^b (cm ³ /g)
SMR	75	11,5	14	0,04
ACR	35	21,6	9,1	0,05
DET				

BET

Éléments	Valeur	
(unité)	SMR	ACR
Al (mg/g)	3,1	4,2
Ca (mg/g)	6,4	0,3
Cr (mg/g)	1,4	3,2
Fe (mg/g)	76,2	66,5
Mg (mg/g)	256	282
Ni (mg/g)	1,7	2,5
Si (mg/g)	187	195
LOI ^a (%)	13,3	11,6
Carbone Inorg. Tot. (%)	0,2	0,2

Tableau 1.6 Composition chimique des résidus de serpentinite

^aPerte au feu



Figure 1.9 MEB: image rétrodiffusée pour le résidu ACR (X500)

1.4.3 MÉTHODOLOGIE

1.4.3.1 TRAITEMENT THERMIQUE

Le traitement thermique a été adapté pour activer les résidus (Maroto-Valer *et al.*, 2005). La température pour ce prétraitement a été sélectionnée à partir des analyses thermogravimétriques des résidus (Analyseur Thermogravimétrique TGA – Mettler Toldedo TGA/SDTA) et des données des études précédentes sur la serpentine (Jolicoeur & Duchesne, 1981; Maroto-Valer *et al.*, 2005). La perte de masse observée à différentes températures est due à la déshydroxylation de la serpentine, tel que montré dans la Figure 1.10. À 650 °C, la déshydroxylation est quasi-complète et cette température a été sélectionnée pour le traitement thermique. Ce traitement est effectué en chauffant les résidus à 650 °C pendant 30 minutes dans un four (Themolyne Furnatrol 133).



Figure 1.10 Analyses thermogravimétriques: (a) ACR; (b) SMR

1.4.3.2 SÉPARATION MAGNÉTIQUE

La séparation magnétique a été réalisée afin d'obtenir un concentré non-magnétique, ayant une faible teneur en fer et d'améliorer la réaction de carbonatation (Fauth et al., 2000; Koukouzas et al., 2009; Lackner et al., 2008; O'Connor et al., 2001). L'optimisation des paramètres opératoires a été réalisée afin d'obtenir le meilleur rendement d'enlèvement des oxydes de fer. Les paramètres considérés pour cette étude sont : la densité de pulpe initiale, l'intensité magnétique et la taille moyenne de particules. Le résidu de serpentinite SMR a été sélectionné pour cette étude et le traitement a été effectué à l'aide d'un Séparateur Magnétique de Haute Intensité (Wet High Intensity Magnetic Separator - WHIMS) (Figure 1.11). Le schéma du montage est présenté au chapitre 2 (Figure 3) de cette thèse. Une quantité de pulpe de résidu pré-pesée a été passée au travers du séparateur magnétique sous l'intensité magnétique désirée. La fraction non-magnétique est récupérée en sortie de procédé et la partie magnétique au niveau de la matrice de billes magnétiques. Les deux fractions sont alors filtrées séparément (filtre Whatman no. 40) et séchées à 60 °C. Le poids des deux fractions est alors mesuré. Les échantillons sont ensuite analysés (ICP-AES), après fusion alcaline, pour déterminer la composition élémentaire. La quantité de fer enlevée de l'alimentation et la masse de fer récupérées ont été estimées à partir de la masse et de la composition élémentaire de chaque fraction. Les paramètres et équations de calcul utilisées pour estimer l'efficacité de la séparation magnétique sont présentés et discutés au Chapitre 2 (section 2.2.2) de cette thèse.



Figure 1.11 Illustration du séparateur magnétique à haute intensité

1.4.3.3 CARBONATATION DIRECTE GAZ-SOLIDE EN MODE BATCH

Les expériences de carbonatation directe gaz-solide ont été réalisées dans des conditions d'atmosphère sèche et humide. L'atmosphère humide correspond à l'ajout d'une faible quantité de vapeur d'eau en rapport à la pression de gaz.

1.4.3.3.1 Montage expérimental et méthodologie

Les échantillons sont divisés en trois types : (1) brut; (2) traité thermiquement; (3) non magnétique. Le montage expérimental utilisé est montré à la Figure 1.12. et comprend une alimentation gazeuse (mélange de CO_2 , N_2 , O_2), un générateur de vapeur, un réacteur (Parr 4560 Mini Bench Top Reactor) et un analyseur de CO_2 (Quantec Instrument modèle 906). Le schéma du montage est présenté au Chapitre 4 (Figure 2) de cette thèse.



Figure 1.12 Illustration du montage expérimental

Les expériences de carbonatation gaz-solide ont été effectuées en introduisant une masse de résidu connue dans le réacteur et en le chauffant à la température désirée. L'atmosphère initiale du réacteur a été purgée avec le mélange gazeux réactionnel. Ce mélange est ensuite mis en pression jusqu'à la valeur désirée. Après réaction, le gaz non réagi est récupéré dans un sac Tedlar (3,8 L) équipé d'une valve *on-off* et analysé pour la teneur en CO₂ restante. La masse de CO₂ enlevée de l'alimentation gazeuse est calculée à partir de la pression, de la température et du pourcentage de CO₂ avant et après réaction, en utilisant l'équation des gaz parfaits (considérant le facteur de compressibilité). Une méthode similaire a été utilisée dans les conditions d'atmosphère humide, avec l'ajout de vapeur d'eau est introduit dans le réacteur, en fonction de la pression du mélange gazeux de manière à ce que la pression totale devienne la somme de la vapeur et du mélange réactionnel. Le résidu solide réagi est ensuite analysé pour sa teneur en carbone afin d'estimer la quantité de CO₂ fixée sous forme de carbonate. Dans les conditions maximales de réaction, le résidu est également analysé par DR-X pour vérifier quelle

forme de carbonate a été obtenue. La Figure 1.13 montre le diagramme total de l'expérience de carbonatation gaz-solide.



Figure 1.13 Diagramme expérimental de la réaction gaz-solide

1.4.3.3.2 Expériences préliminaires

Les expériences préliminaires ont été réalisées afin d'estimer l'efficacité d'enlèvement du CO₂ associée aux résidus de serpentinite, à diverses températures, pressions et durées. L'efficacité de l'enlèvement de CO₂ est représentée par le pourcentage de CO₂ enlevé de l'alimentation gazeuse initiale. L'échantillon SMR a été utilisé dans les différents essais, avec le résidu ACR pour des essais comparatifs. L'efficacité associée aux échantillons bruts, traités thermiquement et non-magnétiques a été estimé séparément. L'optimisation préliminaire a été réalisée suivant

deux méthodes : (1) méthode conventionnelle à une variable et (2) méthode statistique avec modèle Box-Behnken. Les paramètres opératoires et les domaines expérimentaux considérés pour chaque méthode sont présentés dans le Tableau 1.7. Le modèle Box-Behnken a été utilisé pour prévoir les interactions mutuelles de trois variables (température, pression totale et temps) sur une efficacité d'enlèvement maximale de CO₂. Les détails de cette étude sont discutés dans le Chapitre 3 de cette thèse. Plusieurs expériences ont été conduites dans les conditions préliminaires optimisées pour améliorer l'efficacité d'enlèvement du CO₂. Cela inclut des expériences en batch successives avec remplacement du CO₂ entre chaque batch. La quantité de carbone est estimée de manière quantitative (CHNS) et qualitative (DR-X) pour vérifier la présence de carbonates.

Méthode	Température (℃)		Pression Tot	ale (barg)	Temps (min)	
	Min.	Max.	Min.	Max	Min.	Max.
Conventionnelle	20	300	5	100	360	360
Box-Behnken	20	280	5	95	120	360

 Tableau 1.7
 Paramètres opérationnels et domaine expérimental considérés pour les essais préliminaires

1.4.3.3.3 Expérience de carbonatation directe gaz-solide en atmosphère humide

Ces expériences ont été réalisées pour examiner les capacités maximales d'enlèvement (gCO₂/g résidu) des résidus de serpentinite en absence et en présence de vapeur d'eau. Cette étude a été effectuée sur les résidus ACR traités thermiquement pour les conditions humides et sur les résidus ACR bruts pour les conditions sèches. De plus, des essais comparatifs ont été réalisés sur les résidus SMR dans les conditions de réaction maximale. La capacité d'enlèvement du CO₂ a été déterminée en calculant la masse de CO₂ enlevée, basée sur les mesures de l'analyseur de CO₂. La quantité de CO₂ fixée sous forme de carbonates a, quant-à-elle, été calculée à partir des mesures de carbone élémentaire (CHNS) du solide réagi. Les paramètres opératoires considérés sont la température (°C), la pression totale (barg), le temps (h) et la teneur en vapeur d'eau (%). Dans les conditions sèches, la capacité d'enlèvement du résidu a été estimée à 25 °C et 250 °C avec mélanges gazeux (18% CO₂), pour estimer un

point de pression maximale auquel le solide atteint sa saturation en CO₂. Les expériences en conditions humides ont été réalisées à 25 barg afin de mesurer l'effet de la quantité de vapeur d'eau et de la température sur l'enlèvement et la fixation du CO₂. Les détails de ces études sont présentés dans le Chapitre 4 de cette thèse.

1.5 RÉSULTATS ET DISCUSSION

1.5.1 OPTIMISATION DES PARAMÈTRES POUR LA SÉPARATION MAGNÉTIQUE

La séparation magnétique du résidu SMR a été réalisée avec différentes densités de pulpe (%) et intensités magnétiques (tesla, T). L'optimisation s'est faite selon une méthode conventionnelle à variable simple dans laquelle un paramètre varie pendant que les autres paramètres sont gardés constants. Les valeurs optimisées ont été évaluées une après l'autre (la discussion détaillée est présentée au Chapitre 2 section 2.3.2). De manière à augmenter l'efficacité de l'enlèvement des oxydes de fer, de multiples passes (nombre de fois que le produit passe dans l'unité) aux conditions maximales ont été considérées. L'efficacité maximale a été atteinte pour une densité de pulpe de 40%, une intensité de champ magnétique de 7,5 x 10⁻³ T et une granulométrie de résidu SMR de 75 µm, le tout avec une approche à deux passes. Avec ces conditions, la séparation magnétique permet l'enlèvement d'environ 70% de l'oxyde du fer présent dans les résidus. La distribution en pourcentage de masse de chaque fraction séparée, aux conditions maximales, est présentée à la Figure 1.14.



Figure 1.14 Distribution massique des fractions magnétiques et non magnétiques après séparation magnétique

La composition chimique générale du résidu brut et des diverses fractions après séparation magnétique, est présentée à la Figure 1.15. La partie non-magnétique, après séparation, contient une faible teneur en oxyde de fer (3,4%) tandis que la fraction magnétique présente une forte teneur en fer (79%) avec moins de silice présente.



Figure 1.15 Composition chimique des fractions brutes, magnétiques et non magnétiques

1.5.2 CARBONATATION GAZ-SOLIDE DIRECTE EN MODE BATCH

1.5.2.1 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX PRÉLIMINAIRES

L'efficacité d'enlèvement maximal du CO₂ en condition sèche, pour des échantillons bruts et traités thermiquement et les conditions opératoires correspondantes sont présentés dans le Tableau 1.8. Les résultats obtenus dans la littérature avec les résidus traités thermiquement étant les meilleurs, ce type de résidu a été utilisé pour les essais avec le modèle Box-Behnken. Le graphique obtenu à partir du modèle Box-Behnken est présenté au Chapitre 3 (Figure 2). Le modèle prédit une efficacité maximale d'enlèvement du CO₂ de 40%, pour une température de 258 °C, une pression de mélange gazeux de 5,6 barg (pCO₂ \approx 1) et une durée de 310 min. Les valeurs de R² (0,98 > 0,80) et de P (P< 0,05) indiquent que le modèle est significatif. La validation expérimentale a été réalisée dans des conditions proches des conditions optimales du modèle, avec des résidus bruts et traités thermiquement, et s'est trouvée en accord avec les prédictions (Tableau 1.9).

Le domaine expérimental, les niveaux codés des facteurs désignés par le logiciel et l'analyse de la variance (ANOVA) obtenus via le modèle de surface de réponse sont présentés à l'Annexe B. Les échantillons bruts et traités thermiquement n'ont pas montré de grandes différences dans l'efficacité d'enlèvement du CO₂, les expériences suivant ces essais préliminaires ont donc été effectuées sur des résidus bruts. Les analyses de carbone élémentaire sur les résidus après réaction, pour tous les essais gaz-solide, se trouvaient sous la limite de détection de l'appareil. Cela indique que la carbonatation du matériel a été négligeable, ou même nulle, durant ces expériences.

Échantillon (SMR)	Masse échantillon (g)	Température (℃)	Pression totale (barg)	Temps (min)	Enlèvement CO ₂ (%)
Brut	25	200	5	360	30,3 ± 1,5
Non Magnétique	25	200	5	360	34,2 ± 2,5
Traité Thermiq.	25	200	5	360	36,7 ± 2,0

Tableau 1.8	Enlèvement	maximal d	u CO ₂ e	et conditions	opératoires	correspondantes
-------------	------------	-----------	---------------------	---------------	-------------	-----------------

Туре	Température (℃)	Pression totale (barg)	Temps (min)	Enlèvement CO₂ (%)
Box-Behnken ^a	258 ^ª	5,6 ^a	310 ^ª	40
Traité Thermiq.	258 ^b	5,6 ^b	310 ^b	37,0 ± 0,6
Traité Thermiq.	260	5	310	37,9 ± 0,8
Brut	260	5	310	35,3 ± 0,6
Non Magnétique	260	5	310	$35,7 \pm 0,6$

Tableau 1.9 Validation expérimentale de la réponse prédite par le modèle Box-Behnken

^a Conditions prédites par Box-Behnken, ^b Validation expérimentale de la réponse prédite

La diminution de la pression au sein du réacteur, rapportée au temps mesuré pour les expériences en batch, se fait rapidement lors des premières minutes et devient constante après 10 minutes. Plusieurs expériences en monde batch ont été réalisées à divers intervalles de temps, afin d'estimer le temps minimum pour atteindre l'efficacité maximale d'enlèvement. Les résultats de ces expériences sont présentés à l'Annexe B (Figure B.1). Ils indiquent que l'enlèvement du CO₂ devient négligeable après 10 à 15 minutes. Le temps de 15 minutes est alors considéré comme le temps optimal pour les prochaines expériences en batch.

Les résultats des expériences de carbonatation en batch successives aux conditions optimales (260 °C, 5 barg - pCO₂ ≈ 1 barg et 15 min) sont présentées en Annexe B (Figure B.2). Les expériences ont été menées de manière à réalimenter le réacteur en gaz, après chaque batch, jusqu'à une pression de 5 barg tandis que le solide et la température ne changent pas. Dans chaque batch, le résidu est mis en contact avec le gaz renouvelé pendant 15 minutes et est ensuite purgé pour permettre à une nouvelle batch de gaz de réagir. L'enlèvement du CO₂ pour chaque batch est calculé à partir de valeurs mesurées par l'analyseur de CO2. L'enlèvement de CO₂ diminue jusqu'à atteindre une valeur nulle après la troisième batch traitée. Cela indique que la surface du résidu a atteint la saturation et que l'ajout de plus de gaz ne conduit pas à plus d'adsorption de nouvelles molécules de CO2. Après une désorption, permettant de régénérer le matériel, effectuée après la cinquième batch, le résidu démontre une capacité d'enlèvement du CO₂ proche du niveau atteint lors de la première batch. Le cycle de désorption/régénération est effectué en purgeant le réacteur, où le solide réagi est présent, avec un flux de 100% N₂ pendant 3 heures à une température de 300 °C. Cette régénération pourrait aboutir à une désorption complète du CO₂ et fournir une surface réactive fraîche pour l'enlèvement du CO2. Ces informations confirment que l'enlèvement se fait par l'intermédiaire
d'une réaction d'adsorption réversible plutôt qu'une réaction chimique. Les expériences aux conditions maximales, réalisées avec le résidu ACR, ont permis l'enlèvement de $38 \pm 1\%$ du CO₂. Les expériences en batch successives, également réalisées sur le résidu ACR, ont montré des résultats proches avec une diminution presque complète de l'enlèvement du CO₂ après la deuxième batch. Les blancs de réaction, sans échantillon ou avec du quartz, effectués aux conditions optimales ont menés à des valeurs nulles d'enlèvement du CO₂.

Tous les résultats des expériences préliminaires indiquent que les résidus de serpentinite peuvent enlever du CO₂ du gaz. Les analyses en carbone élémentaire des résidus, après toutes les réactions gaz-solide, étaient sous la limite de détection de l'instrument. Les analyses MEB-SED et DR-X des résidus après réaction n'ont pas détectés non plus la présence de carbonate. D'après l'ensemble de ces résultats, il semble qu'une adsorption réversible soit à la base de l'enlèvement du CO₂ du mélange gazeux. Cette adsorption pourrait être en relation avec une basicité en surface des résidus de serpentinite. Cette basicité, créée à la surface du solide, pourrait être expliquée par la présence de magnésium ou de groupement Mg-OH dans la structure de la lizardite (Auroux & Gervasini, 1990; Bonenfant *et al.*, 2009; Lee *et al.*, 2012). Le faible taux d'enlèvement pourrait être une indication d'une adsorption limitée à la surface plutôt qu'une réaction de carbonatation dans l'ensemble du solide.

1.5.2.2 CARBONATATION DIRECTE GAZ-SOLIDE EN ATMOSPHÈRE SÈCHE ET HUMIDE

1.5.2.2.1 Carbonatation directe gaz-solide en conditions sèches

Les résultats des expériences en mode batch pour estimer la capacité d'enlèvement du CO_2 (gCO_2 / g résidu) pour différentes pressions de gaz (5 à 25 barg) et deux différentes températures (25 °C et 250 °C) sont présentés au Chapitre 4 (Figure 4) de cette thèse. Tous les résultats présentés ont été calculés en se basant sur les mesures obtenues par l'analyseur de CO_2 avant et après réaction sans vapeur. Les expériences ont été conduites avec 1,5 g de résidus ACR bruts. On observe qu'un plateau dans l'enlèvement du CO_2 apparaît à 15 barg et 20 barg (250 °C et 25 °C, respectivement). La pression totale de 25 barg pour le mélange gazeux a été sélectionnée pour le reste des prochaines expériences afin de garantir une réactivité suffisante. L'enlèvement du CO_2 semble atteindre un équilibre une fois une certaine pression partielle de CO_2 atteinte, et des augmentations subséquentes de pression n'amèneraient pas un enlèvement supplémentaire du CO_2 . Les analyses de carbone élémentaire et de DR-X n'ont pas détectées la présence de carbonate. Les blancs de réaction

(avec 1,5 g de quartz, et sans solide) à 25 $^{\circ}$ C ou 250 $^{\circ}$ C et à 25 barg ont donné des résultats d'enlèvement nuls.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux démontrent que le CO_2 est enlevé préférentiellement selon une réaction d'adsorption réversible plutôt que par un mécanisme de carbonatation. La capacité d'enlèvement maximale du CO_2 obtenue à 25 °C et 250 °C est 0,13 g CO_2 / g résidus et 0,09 g CO_2 / g résidus, respectivement. Les possibles raisons pour l'adsorption réversible ont déjà été discutées et présentées dans la section 1.5.2.1 de cette synthèse et sont présentées dans le Chapitre 4 (section 4.3.2) de cette thèse. Cette adsorption est néanmoins trop faible et non contrôlée comparativement aux matériaux rapportés comme étant utilisable pour la capture du CO_2 tels que les zéolites.

1.5.2.2.2 Carbonatation directe gaz-solide en conditions humides

Cette partie de l'étude s'intéresse à l'effet de l'ajout de vapeur d'eau sur l'efficacité de l'enlèvement et de la fixation du CO_2 . Les variables étudiées sont la température et la concentration en vapeur d'eau lors de la réaction à 25 barg pendant une heure d'un gramme de résidu ACR traité thermiquement. La masse de CO_2 fixée est calculée à partir des analyses de carbone élémentaire sur les résidus après réaction, tandis que la quantité de CO_2 enlevé du gaz est calculée à partir de la variation de CO_2 à l'entrée et la sortie, en considérant qu'il n'y a aucune perte de vapeur d'eau.

Les premiers essais se sont dans un premier temps intéressés à l'effet du pourcentage de vapeur d'eau sur l'enlèvement et la fixation du CO_2 pour des essais d'une durée d'une heure (Tableau 4, Chapitre 4). L'ajout de vapeur d'eau augmente l'efficacité de la réaction jusqu'à un ajout de 10% de vapeur. L'enlèvement ainsi que le taux de fixation diminue par la suite. Le maximum d'enlèvement mesuré avec 10% de vapeur est de 0,19 g de CO_2 enlevé de la phase gazeuse avec 0,07 g CO_2 fixé / g de résidu. La diminution d'efficacité observée lors des essais avec 15 et 20% de vapeur peut s'expliquer par un phénomène de compétition entre la vapeur et le CO_2 à la surface des résidus. L'effet de la température sur l'enlèvement de CO_2 en présence de 10% de vapeur d'eau montre un maximum lorsque la réaction est réalisée à 200 °C (Figure 7, Chapitre 4). Au dessus de 200 °C, l'efficacité de l'enlèvement du CO_2 diminue légèrement et semble être limitée.

Les résultats indiquent que le rapport dioxyde de carbone/vapeur d'eau (CO₂-H₂O) ainsi que l'humidité relative (HR) jouent un rôle important dans la réaction, quel que soit le pourcentage en vapeur d'eau. En l'absence de vapeur d'eau, la fixation du CO₂ est négligeable (sous la

limite de détection). Avec une faible concentration de vapeur, la réduction en HR peut limiter la fixation. Avec une forte concentration de vapeur (20%), la capacité d'adsorption pour la vapeur serait en compétition avec celle du CO₂ et pourrait réduire l'adsorption et la fixation du CO₂ en surface du matériel. Le rapport CO₂-H₂O proposé devrait être supérieur à 1 afin d'éviter l'adsorption de la vapeur d'eau comparativement à celle du CO₂. De même, une augmentation de HR, tout en gardant le rapport CO₂-H₂O au-dessus de 1 pourrait augmenter la carbonatation. Cependant, une trop forte augmentation de l'humidité relative pourrait amener à une condensation ce qui défavoriserait l'adsorption du CO₂. Les hypothèses supportant cette théorie et le mécanisme possible basé sur cette étude et des travaux publiés précédemment, sont discutés dans le Chapitre 4 (section 4.3.3) de cette thèse.

Le Tableau 1.10 représente les résultats comparatifs obtenus pour différents matériels aux conditions maximales avec ajout de vapeur d'eau. Les échantillons traités et non traités montrent une capacité de fixation équivalente, cela indiquerait que le traitement thermique n'a pas d'effet sur la réactivité du solide. Néanmoins, la cinétique lente de la réaction pourrait induire qu'après 1 h de réaction, l'avancement ne serait pas suffisant pour permettre de mesurer une différence d'efficacité entre le solide brut et le solide traité thermiquement. La réaction de carbonatation est connue pour présenter une période de latence (Larachi *et al.*, 2010). Les analyses DR-X pour les résidus réagis (ACR-650) dans les conditions maximales (Chapitre 4, Figure 6) ont permis de détecter la présence de deux espèces de carbonates de magnésium hydratés (nesquehonite et hydromagnésite). Cela confirme que la fixation du CO₂ se fait préférentiellement par carbonatation.

Échantillon	Masse	Température	Pression totale	Temps	Vapeur d'eau	Fixation du CO ₂
	(g)	(℃)	(bar)	(h)	(%)	(g / g)
ACR-650 ^a	1	200	25	1	10	0,07
ACR [♭]	1	200	25	1	10	0,07
SMR℃	1	200	25	1	10	0,08

Tableau 1.10 Capacité de fixation du CO₂ pour différents matériaux aux conditions optimales

^aRésidu d'American Chrome traité thermiquement; ^bRésidu d'American Chrome brut; ^cRésidu de serpentinite de Black Lake

En résumé, l'addition de vapeur d'eau en petites quantités peut améliorer la réaction de carbonatation directe gaz-solide des résidus de serpentinite. Seule une petite partie du CO₂ enlevé de l'alimentation gazeuse s'est trouvée fixée sous forme de carbonates, le restant pourrait avoir été fixé selon un phénomène d'adsorption réversible identique à celui observé dans les conditions sèches. Le mécanisme et les implications possibles d'une carbonatation augmentée à l'aide de vapeur d'eau sont discutés dans le Chapitre 4 de cette thèse. Le mécanisme reste cependant complexe à expliquer et nécessiterait d'autres travaux pour le comprendre plus complètement. Les principaux inconvénients identifiés sont reliés au montage et au manque d'interaction entre l'échantillon solide et le mélange gazeux. L'utilisation du lit fluidisé pressurisé pourrait être une option car il permettrait un bon contact gaz-solide et une attrition, par collision inter-particules, de la couche passive formée en surface des grains (Fagerlund et al., 2009; Zevenhoven et al., 2013). Les premiers essais en conditions sèches (250 °C, 5 barg de pression totale) dans un réacteur en colonne (4,95 cm diamètre, 40 cm haut) ont permis d'obtenir un meilleur enlèvement du CO₂ mais toujours pas de carbonatation. Plusieurs essais ont été effectués afin de convertir la colonne en un lit fluidisé mais diverses difficultés techniques (faible porosité du lit, agglomération du solide, faible fluidisation du solide) ont limité cette méthode. Plusieurs autres essais pour augmenter la carbonatation en conditions sèches ont été effectués mais la plupart n'ont pas amenés à des résultats prometteurs.

1.6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

La possibilité d'utiliser les résidus de serpentinite pour la carbonatation de gaz de combustion en mode batch a été étudiée au niveau du laboratoire dans un réacteur Parr. La méthode de carbonatation directe gaz-solide a été choisie pour cette étude et la possibilité de carbonatation, avec et sans vapeur d'eau, a été étudiée. Cette étude estime également la nécessité de diverses options de prétraitement telles que la séparation magnétique ou le traitement thermique.

Les résidus utilisés pour cette étude contiennent une teneur intéressante en minéraux riches en magnésium, potentiellement réactifs, particulièrement ceux de la famille de la serpentine. Cette composition en fait un candidat intéressant pour la carbonatation minérale. Les résidus nécessitent, cependant, d'être broyés pour réduire la taille des particules et fournir une bonne surface spécifique pour la réaction. Cette étude se penche sur l'importance de la séparation magnétique dans la carbonatation directe gaz-solide puisque les résidus contiennent une teneur importante en fer (9-11% d'oxyde de fer) dont une partie sous forme de minéraux secondaires. La séparation magnétique des résidus fournit une fraction non-magnétique, avec une faible teneur en fer et une fraction magnétique avec une bonne teneur en fer pour un concentré (79% oxyde de fer). Comparativement au matériel brut, la fraction non-magnétique ne montre pas de différence dans sa capacité d'enlèvement du CO₂ ou de carbonatation. Cependant, la séparation magnétique pourrait être applicable pour d'autres voies de carbonatation minérale puisqu'elle permet de produire un sous-produit magnétique à valeur ajoutée à la fin du procédé. Cela pourrait être intéressant pour une usine de séquestration du CO₂ installée près d'une aciérie. Le traitement thermique, quant-à-lui, peut être évité pour la carbonatation à sec, car le traitement n'améliore pas la capacité d'enlèvement du CO2 ni la carbonatation du résidu traité comparativement au brut.

Les résultats préliminaires des expériences en carbonatation directe à sec ont montré que les résidus étaient capables de séquestrer du CO₂ même dans des conditions douces, mais qu'aucun carbonate n'a pu être détecté. Plusieurs autres expériences telles que des batch successives et une augmentation de pression n'ont pas amené à la formation de carbonates détectables. La capacité d'enlèvement maximale du CO₂ de la phase gazeuse par les résidus, évaluée dans un réacteur en mode batch, est de 0,13 et 0,09 gCO₂ / g résidus pour 25 °C et 250 °C, respectivement. Les résultats expérimentaux à sec et les tendances indiquent que

53

l'enlèvement du CO₂ se ferait préférentiellement via un mécanisme d'adsorption réversible. Néanmoins, les résidus ne pourraient pas être considérés comme adsorbant pour la capture du CO₂. En effet, la stabilité du CO₂ n'est pas suffisamment dépendante de la température pour permettre la régénération du matériel.

L'ajout d'une faible quantité de vapeur d'eau a permis de catalyser la carbonatation directe du résidu. Des études approfondies dans ce sens pourraient donc être envisagées. Le maximum de fixation du CO₂ obtenu dans la gamme étudiée est de 0,07 gCO₂ par gramme de résidu d'American Chrome, à 200 ℃ et 25 barg de pression totale (mélange gazeux 18% volume CO2 et 10% volume vapeur d'eau). Le traitement thermique à 650 °C et pendant 30 minutes n'a pas permis dans ces conditions d'améliorer le taux de carbonatation. Cependant, un temps de réaction plus long pourrait permettre de mettre en évidence une différence de réactivité des résidus activés thermiquement. La carbonatation est très faible et semble être limitée à la surface du solide. Cet inconvénient pourrait être résolu par l'utilisation d'un montage permettant un meilleur contact gaz-solide et une attrition simultanée. De plus, des essais sous flux continu de gaz pourraient amener une augmentation au niveau de l'efficacité de la réaction. La vapeur d'eau pourrait aider dans la fixation chimique des molécules de CO2 adsorbées et le mécanisme de carbonatation par l'amélioration de la vapeur d'eau semble être complexe. Des études plus approfondies seraient nécessaires pour découvrir le mécanisme précis derrière cet aspect du procédé. Le rapport CO₂-H₂O et l'Humidité Relative semblent jouer un rôle dans cette voie de carbonatation directe. Un rapport CO2-H2O supérieur à 1 permet d'éviter l'adsorption compétitive de la vapeur d'eau par rapport à celle du CO2.

Cette thèse est une première approche sur la carbonatation directe gaz-solide de résidus miniers majoritairement constitués de serpentinite et de la faisabilité du traitement direct d'un gaz de combustion industrielle proche de celui d'une cimenterie. À l'image des résultats obtenus avec des matériaux similaires purs, l'efficacité de la réaction semble trop faible pour envisager une éventuelle application industrielle. Cette étude a néanmoins permis de mettre en avant les lacunes au niveau de la compréhension des mécanismes associés lors de la réaction en conditions sèches avec ou sans présence de vapeur d'eau. Cette étude a également permis de mettre en lumière les difficultés pratiques pouvant être rencontrées avec cette méthode de carbonatation et fournit une direction pour le cadre de futures études. Dans ce sens, un design expérimental permettant l'opération en lit fluidisé serait à tester. De plus, une réaction sous un régime continu de gaz pourrait créer un phénomène d'attrition. Enfin

l'application d'une pression partielle constante de CO₂ permettrait le maintien de conditions thermodynamiquement potentiellement favorables.

1.7 RÉFÉRENCES

- Andrew A (2009) Serpentinite. About.com Geology: <u>http://geology.about.com/od/_rocks/ig/</u> metrockindex/rocpicserpentinite.htm Consulté en Février 2014.
- Angus S, Armstrong B & De Reuck K (1976) Carbon dioxide: international thermodynamic tables of the fluid state. 3. Int. Union of Pure and Applied Chemistry Pergamon Press, New York, USA.
- Assima GP, Larachi F, Beaudoin G & Molson J (2012) CO₂ sequestration in chrysotile mining residues: implication of watering and passivation under environmental conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(26):8726-8734.
- Auroux A & Gervasini A (1990) Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces. *Journal of physical chemistry* 94(16):6371-6379.
- Auzende AL, Daniel I, Reynard B, Lemaire C & Guyot F (2004) High-pressure behaviour of serpentine minerals: a raman spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals* 31(5):269-277.
- Baciocchi R, Polettini A, Pomi R, Prigiobbe V, Von Zedwitz VN & Steinfeld A (2006) CO₂ sequestration by direct gas-solid carbonation of Air Pollution Control (APC) residues. *Energy & Fuels* 20(5):1933-1940.
- Baláž P, Turianicová E, Fabián M, Kleiv RA, Briančin J & Obut A (2008) Structural changes in olivine (Mg, Fe)₂SiO₄ mechanically activated in high-energy mills. *International Journal of Mineral Processing* 88(1):1-6.
- Balucan RD, Kennedy EM, Mackie JF & Dlugogorski BZ (2011) Optimization of antigorite heat pre-treatment via kinetic modeling of the dehydroxylation reaction for CO₂ Mineralization. *Greenhouse Gases: Science and Technology* 1(4):294-304.
- Barron A (2010) Carbon dioxide. Connexions Web site. <u>http://cnx.org/content/m32935/1.2/</u> Consulté en Janvier 2014.
- Béarat H, McKelvy MJ, Chizmeshya AV, Gormley D, Nunez R, Carpenter R, Squires K & Wolf GH (2006) Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: role of passivating layer formation. *Environmental Science & Technology* 40(15):4802-4808.
- Beaudoin G, Hébert R, Constantin M, Duchesne J, Cecchi E, Huot F, Vigneau S & Fiola R (2008) Spontaneous carbonation of serpentine in milling and mining waste, Southern Québec and Italy. *Proceedings of Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering (ACEME2008)*:73-82.
- Beruto DT & Botter R (2000) Liquid-like H₂O adsorption layers to catalyze the Ca(OH)₂/CO₂ solid-gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20 °C. *Journal of the European Ceramic Society* 20(4):497-503.
- Bonenfant D, Kharoune L, Sauvé S, Hausler R, Niquette P, Mimeault M & Kharoune M (2009) molecular analysis of carbon dioxide adsorption processes on steel slag oxides. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3(1):20-28.
- Brindley GW (1957) A structural study of the thermal transformation of serpentine minerals to forsterite. *American Mineralogist* 42:461-474.
- Bronkala WJ (1978) Magnetic separation. *Mineral Processing Plant Design*, Sme-Aime (1978), 467–478.

- Campbell PK, Beer T & Batten D (2009) Greenhouse gas sequestration by algae: energy and greenhouse gas life cycle studies. *In: Proceedings of the 6th Australian conference on life cycle assessment*. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO): Melbourne Australie, 24 p.
- Cattaneo A, Gualtieri AF & Artioli G (2003) Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD. *Physics and Chemistry of Minerals* 30(3):177-183.
- Cecchi E (2007) Revalorisation des résidus d'extraction d'amiante blanc par la production de chlorure de magnésium via la réaction de carbochloruration. PhD Université du Québec, Québec, Canada, 130 p.
- Cogulu E & Laurent R (1984) Mineralogical and chemical variations in chrysotile veins and peridotite host-rocks from the asbestos belt of southern Quebec. *The Canadian Mineralogist* 22(1):173-183.
- Costa G, Baciocchi R, Polettini A, Pomi R, Hills CD & Carey PJ (2007) Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues. *Environmental monitoring and assessment* 135(1-3):55-75.
- Crummett C (2005) *Examination of the thermal decomposition of chrysotile*. Master thesis Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, USA, 62 p.
- DaCosta HF, Fan M & Russell AT (2010) Method to sequester CO₂ as mineral carbonate. U.S. Patent 0221163A1.
- Daldoul I (2009) Caractérisation et étude de la performance du chrysotile dans la capture du dioxyde de carbone dans les procédés gaz-solide. PhD Université Laval, Québec, Québec, Canada, 91 p.
- Darzins A, Pienkos P & Edye L (2010) Current status and potential for algal biofuels production, in commercializing 1st and 2nd generation liquid biofuels from biomass. *International Bioenergy Task 39*, International Energy Agency (IEA), 136 p.
- Doucet FJ (2011) Scoping study on CO₂ mineralization technologies report. *Contract Report* (CGS-2011-007) for the South African Centre for Carbon Capture and Storage. p 88.
- Dufaud F, Martinez I & Shilobreeva S (2009) Experimental study of Mg-rich silicates carbonation at 400 and 500 °C and 1 kbar. *Chemical Geology* 265(1–2):79-87.
- Dunsmore HE (1992) A geological perspective on global warming and the possibility of carbondioxide removal as calcium-carbonate mineral. *Energy Conversion and Management* 33(5-8):565-572.
- Durrell C (1988) *Geologic history of the feather river country, California:*. Berkeley and Los Angeles, University of California Press, USA, 337 p.
- Eloneva S, Teir S, Revitzer H, Salminen J, Said A, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2009) Reduction of CO₂ Emissions from steel plants by using steelmaking slags for production of marketable calcium carbonate. *steel research international* 80(6):415-421.
- Environemental Canada (2013) Green house gas sources and sinks in Canada 1990-2011-Excutive Summary. *National Inventory report to the UN Framework Convention on Climate Change*, Environemtal Canada, Canada, 13 p.
- Fabian M, Shopska M, Paneva D, Kadinov G, Kostova N, Turianicová E, Briančin J, Mitov I, Kleiv RA & Baláž P (2010) The influence of attrition milling on carbon dioxide sequestration on magnesium-iron silicate. *Minerals Engineering* 23(8):616-620.
- Fagerlund J (2012) Carbonation of Mg(OH)₂ in a pressurised fluidised bed for CO₂ sequestration. PhD Åbo Akademi University, Turku, Finlande, 57 p.

- Fagerlund J, Highfield J & Zevenhoven R (2012a) Kinetics studies on wet and dry gas-solid carbonation of MgO and Mg(OH)₂ for CO₂ sequestration. *RSC Advances* 2(27):10380-10393.
- Fagerlund J, Nduagu E, Romão I & Zevenhoven R (2012b) CO₂ fixation using magnesium silicate minerals part 1: process description and performance. *Energy* 41(1):184-191.
- Fagerlund J, Nduagu E & Zevenhoven R (2011) Recent developments in the carbonation of serpentinite derived Mg(OH)₂ using a pressurized fluidized bed. *Energy Procedia* 4:4993-5000.
- Fagerlund J, Nduagu E, Romão I & Zevenhoven R (2010) A stepwise process for carbon dioxide sequestration using magnesium silicates. *Frontiers of Chemical Engineering in China* 4(2):133-141.
- Fagerlund J, Teir S, Nduagu E & Zevenhoven R (2009) Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressurised gas/solid process. *Energy Procedia* 1(1):4907-4914.
- Fan LS (2011) *Chemical looping systems for fossil energy conversions.* John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, USA. 420 p.
- Fauth DJ, Soong Y & White CM (2002) Carbon sequestration utilizing industrial solid residues. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 223:U565-U565.
- Fauth DJ, Goldberg PM, Knoer JP, Soong Y, O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Walters RP, Lackner KS, Ziock HJ, McKelvy MJ & Chen ZY (2000) Carbon dioxide storage as mineral carbonates. *Division Fuel Chemistry America Chemical Society* 45:708-712.
- Foucault. A & Raoult. J-F (2005) Dictionnaire de géologie. 6e ed. Dunod, Paris, Milan, 382 p.
- Fricker KJ & Park A-HA (2013) Effect of H₂O on Mg(OH)₂ carbonation pathways for combined CO₂ capture and storage. *Chemical Engineering Science* 100:332-341.
- Furukawa H, Ko N, Go YB, Aratani N, Choi SB, Choi E, Yazaydin AÖ, Snurr RQ, O'Keeffe M & Kim J (2010) Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science* 329(5990):424-428.
- Gerdemann SJ, O'Connor WK, Dahlin DC, Penner LR & Rush H (2007) Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science & Technology* 41(7):2587-2593.
- Gerdemann SJ, Dahlin DC, O'Connor WK, Penner LR & Rush GE (2004) Factors affecting exsitu aqueous mineral carbonation using calcium and magnesium silicate minerals. 29th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clear Water, Florida, USA.
- Gerdemann SJ, Dahlin DC & O'Connor WK (2003) Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals. *Greenhouse gas technologies*. Elsevier Science, Amsterdam, Pays-Bas 677-682
- Goff F & Lackner KS (1998) Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks. *Environmental Geosciences* 5(3):89-101.
- Gravel JP (2011) Activation des silicates magnésiens pour la capture du CO₂ à haute pression: application aux effluents de précombustion. PhD Université Laval, Québec, Québec, Canada,159 p.
- Gray M, Soong Y, Champagne K, Pennline H, Baltrus J, Stevens Jr R, Khatri R, Chuang S & Filburn T (2005) Improved immobilized carbon dioxide capture sorbents. *Fuel Processing Technology* 86(14):1449-1455.
- Grimes P, Krevor SC, Lackner KS & Zeman FS (2011) Carbon dioxide capture and mitigation of carbon dioxide emissions. U.S. patent US20080031801 A1.

- Haenchen M, Prigiobbe V, Storti G, Seward TM & Mazzotti M (2006) Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90-150 °C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 70(17):4403-4416.
- Halma M, Bail A, Wypych F & Nakagaki S (2006) Catalytic activity of anionic iron (III) porphyrins immobilized on grafted disordered silica obtained from acidic leached chrysotile. *Journal* of Molecular Catalysis A: Chemical 243(1):44-51.
- Haug TA (2010) Dissolution and carbonation of mechanically activated olivine-investigating CO₂ sequestration possibilities. PhD Norwegian University of Science and Technology, Norvège, 226 p.
- Haug TA, Kleiv RA & Munz IA (2010) Investigating dissolution of mechanically activated olivine for carbonation purposes. *Applied Geochemistry* 25(10):1547-1563.
- Herzog H (2002) Carbon sequestration via mineral carbonation: overview and assessment. Cambridge, Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology, Laboratory for Energy and the Environment, USA.
- Hicks JC, Drese JH, Fauth DJ, Gray ML, Qi G & Jones CW (2008) Designing adsorbents for CO₂ capture from flue gas-hyperbranched aminosilicas capable of capturing CO₂ reversibly. *Journal of the American Chemical Society* 130(10):2902-2903.
- Highfield J, Chen J, Bu J, Abacka J, Fagerlund J & Zevenhoven R (2013) steam-promoted gassolid carbonation of magnesia and brucite below 200 °C. *Proceeding of 4th international Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering.* ACEME 2013.
- Huijgen WJJ, Witkamp GJ & Comans RNJ (2006) Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chemical Engineering Science* 61(13):4242-4251.
- Huijgen WJJ & Comans RNJ (2005) *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: literature review update 2003-2004.* Energy Research Centre of The Netherlands. Petten, Pays-Bas, ECN-C--05-022. p 37.
- Huijgen WJJ & Comans RNJ (2003) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: literature review. Energy research Centre of the Netherlands, Pays-Bas, 52 p.
- IPCC (2007) Synthesis Report of the IPCC on climate change. Valencia, Spain. Available at <u>http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_spm.pdf</u> Consulté le 5 Février 2011.
- IPCC (2005) Special report on carbon dioxide capture and storage of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Édit Metz BO, Davidson HC, De Coninck ML & Meyer LA Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 p.
- Jolicoeur C & Duchesne D (1981) Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibres: evidence for matrix effects, *Can. J. Chem*, v. 59, pp 1521-1526.
- Kadam KL (1997) Plant flue gas as a source of co₂ for microalgae cultivation. economic impact of different process options. *Energy Conversion and Management* 38:S505-S510.
- Kakizawa M, Yamasaki A & Yanagisawa Y (2001) A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. *Energy* 26(4):341-354.
- Kelland D (1973) High gradient magnetic separation applied to mineral beneficiation. *IEEE Transactions on Magnetics* 9(3):307-310.

- Ko D, Siriwardane R & Biegler LT (2002) Optimization of a pressure-swing adsorption process using zeolite 13X for CO₂ sequestration. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42(2):339-348.
- Kojima T, Nagamine A, Ueno N & Uemiya S (1997) Absorption and fixation of carbon dioxide by rock weathering. *Energy Conversion and Management* 38:S461-S466.
- Koukouzas N, Gemeni V & Ziock HJ (2009) Sequestration of CO₂ in magnesium silicates, in western macedonia, greece. *International Journal of Mineral Processing* 93(2):179-186.
- Kwon S (2011) *Mineralization for CO₂ sequestration using olivine sorbent in the presence of water vapor.* PhD Georgia Institute of Technology, Géorgie, USA, 194 p.
- Kwon S, Fan M, DaCosta HF & Russell AG (2011a) Factors affecting the direct mineralization of CO₂ with olivine. *Journal of Environmental Sciences* 23(8):1233-1239.
- Kwon S, Fan M, Dacosta HF, Russell AG & Tsouris C (2011b) Reaction kinetics of CO₂ carbonation with Mg-rich minerals. *The Journal of Physical Chemistry A* 115(26):7638-7644.
- Lacey DT, Bowen JH & Basden KS (1965) Theory of noncatalytic gas-solid reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 4(3):275-281.
- Lackner KS, Doby P, Yegulalp T, Krevor S & Graves C (2008) *Integrating steel production with mineral carbon sequestration.* in *AISI/DOE* Technology Roadmap Program for the Steel Industry, New York, USA (Columbia University, Dept. of Earth & Environmental Engineering). p 75. *http://steeltrp.com/finalreports/finalreports/9957nonpropfinal.pdf.*
- Lackner KS, Butt DP & Wendt CH (1997a) *Magnesite disposal of carbon dioxide*. The Proceedings of the 22nd International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, Floride, USA, p 419-430.
- Lackner KS, Butt DP & Wendt CH (1997b) Progress on binding CO₂ in mineral substrates. Energy Conversion and Management 38:S259-S264.
- Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce Jr EL & Sharp DH (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20(11):1153-1170.
- Larachi F, Daldoul I & Beaudoin G (2010) Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: ex-situ and in-citu characterizations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(11):3051-3075.
- Larachi F, Gravel J, Grandjean B & Beaudoin G (2012) Role of steam, hydrogen and pretreatment in chrysotile gas-solid carbonation: opportunities for pre-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 6:69-76.
- Lee KM, Lim YH & Jo YM (2012) Evaluation of moisture effect on low-level CO₂ adsorption by ion-exchanged zeolite. *Environmental technology* 33(1):77-84.
- Manovic V & Anthony EJ (2010) Carbonation of CaO-based sorbents enhanced by steam addition. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(19):9105-9110.
- Marcello M (1982) The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism. American Mineralogist 67:587-559E.
- Marini L (2007) Geological sequestration of carbon dioxide thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling. Elsevier, Amsterdam, The Netherland, Oxford, Royaume Uni, 441 p.
- Maroto-Valer M, Fauth D, Kuchta M, Zhang Y & Andresen J (2005) Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology* 86(14):1627-1645.

- Matter JM & Kelemen PB (2009) Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience* 2(12):837-841.
- McKelvy MJ, Chizmeshya AVG, Diefenbacher J, Béarat H & Wolf G (2004) Exploration of the role of heat activation in enhancing serpentine carbon sequestration reactions. *Environmental Science & Technology* 38(24):6897-6903.
- MDDEFP (2013) Inventaire Québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2010 et leur évolution depuis 1990, Québec. Ministère du Développement Durable de l'Environnement de la Faune et des Parcs. Direction des politiques de la qualité de l'atmosphère. Canada, 20 p.
- Mercier G, Blais JF, Cecchi E, Puthiya VS, Pasquier LC & Kentish S (2013) *Carbon dioxide chemical sequestration from industrial emissions by carbonation*. International Patent Application WO2013131193 A1.
- Munz IA, Kihle J, Brandvoll Ø, Machenbach I, Carey JW, Haug TA, Johansen H & Eldrup N (2009) A continuous process for manufacture of magnesite and silica from olivine, CO₂ and H₂O. *Energy Procedia* 1(1):4891-4898.
- Na B-K, Koo K-K, Eum H-M, Lee H & Song H (2001) CO₂ recovery from flue gas by PSA process using activated carbon. *Korean J. Chem. Eng.* 18(2):220-227.
- Nagamori M, Plumpton AJ & Le Houillier R (1980) Activation of magnesia in serpentine by calcination and the chemical utilization of asbestos tailings- a review *CIM Bulletin* 73(824):144-156.
- Nduagu E (2012) *Production of Mg(OH)*₂ *from Mg-silicate rock for CO*₂ *mineral sequestration*. PhD Åbo Akademi University Turku, Finlande, 100 p. Disponible sur le site internet <u>www.doria.fi/handle/10024/86170</u>).
- Nduagu E, Bergerson J & Zevenhoven R (2012a) Life cycle assessment of CO₂ sequestration in magnesium silicate rock-a comparative study. *Energy Conversion and Management* 55:116-126.
- Nduagu E, Björklöf T, Fagerlund J, Mäkilä E, Salonen J, Geerlings H & Zevenhoven R (2012b) Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO₂ mineralization-part 2: Mg extraction modeling and application to different Mg silicate rocks. *Minerals Engineering* 30:87-94.
- Nduagu E, Björklöf T, Fagerlund J, Wärnå J, Geerlings H & Zevenhoven R (2012c) Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO₂ mineralisation– part 1: application to finnish serpentinite. *Minerals Engineering* 30(Complete):75-86.
- Nikulshina V, Gálvez ME & Steinfeld A (2007) Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca(OH)₂–CaCO₃–CaO solar thermochemical cycle. *Chemical Engineering Journal* 129(1–3):75-83.
- O'Connor WK, Dahlin DC, Rush GE, Gerdemann SJ & Penner LR (2004a) Energy and economic evaluation of ex situ aqueous mineral carbonation. *Greenhouse Gas Control Technologies* 7:2011-2015.
- O'Connor WK, Dahlin DC, Rush GE, Gerdemann SJ, Penner LR & Nilsen DN (2004b) Aqueous mineral carbonation, mineral availability, pretreatment, reaction parametrics, and process studies. *Technical Report US DOE, DOE/ARC-TR-04-002, Albany Research Center*, USA, 462 p.
- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Gerdemann SJ, Rush GE, Penner LR, Walters RP & Turner PC (2002) Continuing studies on direct aqueous mineral carbonation of CO₂ sequestration. 27th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel SystemsClear Water, Floride, USA.

- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Gerdemann SJ, Rush GE, Penner LR, Walters RP & Turner PC (2001) Research status on the sequestration of carbon dioxide by direct aqueous mineral carbonation. 18th Annual International Pittsburgh Coal Conference. Newcastle, Australie.
- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Walters RP & Turner PC (2000a) Carbon dioxide sequestration by direct aqueous mineral carbonation. *Proceedings of the 25th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems.* Clear Water, Floride, USA.
- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Walters RP & Turner PC (2000b) Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid. *Proceedings, 25th international technical conference on coal utilization and fuel systems.* Clearwater, Floride, USa.
- Oberteuffer JA (1974) Magnetic separation: a review of priciple, devices, and applications. *IEEE Transactions on Magnetics* MAG-10(2):223-238.
- Ochoa-Fernandez E, Ronning M, Yu X, Grande T & Chen D (2007) Compositional effects of nanocrystalline lithium zirconate on its CO₂ capture properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(2):434-442.
- Oelkers EH & Cole DR (2008) Carbon dioxide sequestration: a solution to a global problem. *Elements* 4(5):305-310.

Oelkers EH, Gislason SR & Matter J (2008) Mineral carbonation of CO₂. *Elements* 4(5):333-337.

- Pasquier LC (2014) Procédé de piégeage du CO₂ industriel par carbonatation minérale de résidus miniers silicatés (serpentinite) et valorisation des sous-produits. PhD Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement, Université du Québec, Québec, Canada, 250p.
- Pasquier LC, Mercier G, Blais JF, Cecchi E & Kentish SE (2014) Reaction mechanism for the aqueous phase mineral carbonation of heat activated serpentine at low temperature and pressure in flue gas conditions. *Environmental Science & Technology*.
- Pires J, Martins F, Alvim-Ferraz M & Simões M (2011) Recent developments on carbon capture and storage: an overview. *Chemical Engineering Research and Design* 89(9):1446-1460.
- Polglase P, Reeson A, Hawkins C, Paul K, Siggins A, Turner J, Crawford D, Jovanovic T, Hobbs T & Opie K (2011) Opportunities for carbon forestry in australia: economic assessment and constraints to implementation. *Australian Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*. Australie, 24 p.
- Prichard HM (1979) A petrographie study of the process of serpentinisation in ophiolites and the ocean crust. *Contr. Mineral. and Petrol.* 68(3):231-241.
- Prigiobbe V, Polettini A & Baciocchi R (2009) Gas-solid carbonation kinetics of air pollution control residues for CO₂ storage. *Chemical Engineering Journal* 148(2–3):270-278.
- Pronost J, Beaudoin G, Tremblay J, Larachi Fca, Duchesne J, Hébert R & Constantin M (2011) Carbon sequestration kinetic and storage capacity of ultramafic mining waste. *Environmental science & technology* 45(21):9413-9420.
- Richards KR & Stokes C (2004) A review of forest carbon sequestration cost studies: a dozen years of research. *Climatic change* 63(1-2):1-48.
- Rousseau ERW (2009) Handbook of separation process technology. John Wiley & Sons. p 1010.
- Rucklidge J & Zussman J (1965) The crystal structure of the serpentine mineral, lizardite Mg₃Si₂O₅(OH)₄. Acta Crystallographica 19(3):381-389.

- Samanta A, Zhao A, Shimizu GK, Sarkar P & Gupta R (2011) Post-combustion CO₂ capture using solid sorbents: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(4):1438-1463.
- Sanoopkumar PV, Guy M, Jean Francois B, Emmanuelle C & Sandra K (2014) CO₂ Sequestration by Direct Dry Gas-Solid Contact of Serpentinite Mining Residues: A Solution for Industrial CO₂ Emission. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation, accpeté le 2 Avril 2014.*
- Sanoopkumar PV, Guy M, Jean Francois B, Emmanuelle C, Nassima K & Sandra K (2013a) Mitigation of Industrial CO₂ Emission through Direct Dry Gas-Solid Contact with Magnesium Silicates. Poster in the project: Carbonate production by sequestration of industrial CO₂: revalorization of mine and industrial waste. in Carbon Management Canada's third annual conference, Calgary, Canada.
- Sanoopkumar PV, Guy M, Jean Francois B, Emmanuelle C & Sandra K (2013b) CO₂ Sequestration by Direct Dry Gas-Solid Contact of Serpentinite Mining Residues: A Solution for Industrial CO₂ Emission. 3rd international conference on environmental pollution and remediation (Toronto, Ontario, Canada).
- Schmidt C & Romanosky B (2001) Program overviews: CO₂ mineral sequestration. *Mineral Carbonation Workshop*. (NETL, USA).

Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates Nature 345(6275):486-486.

- Sipilä J, Teir S & Zevenhoven R (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation literature review update 2005-2007. Report VT, 1, 2008. Abo Akademi, Finlande, 59p.
- Sohi S, Lopez-Capel E, Krull E & Bol R (2009) Biochar, Climate change and soil: A review to guide future research. *CSIRO Land and Water Science Report* 5(09):PP 17-31.
- Solomon S (2007) Carbon dioxide storage: geological security and environmental issues-case study on the sleipner gas field in norway. Bellona Report, May. <<u>http://www.bellona.org/filearchive/fil Paper Solomon - CO₂ Storage.pdf</u> Consulté en Juin 2011.
- Stephen AN (2011) *Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc, & Serpentine): <u>http:// www.tulane.edu/</u> <u>~sanelson/eens211/phyllosilicates.htm</u> Consulté en Février 2014.*
- Suehiro Y, Nakajima M, Yamada K & Uematsu M (1996) Critical parameters of $\{xCO_2+(1-x) CHF_3\}$ for x= (1.0000, 0.7496, 0.5013 and 0.2522). The Journal of Chemical Thermodynamics 28(10):1153-1164.
- Svoboda J (1987) *Magnetic method for the treatment of minerals.* Elsevier Science, Amsterdam, Pays-Bas, 692 p.
- Szekely J (1976) Gas-Solid Reactions. Academic Press, London (1976), p 400.
- Torróntegui MD (2010) Assessing the mineral carbonation science and technology. MSc. Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, Suisse. 55 p.
- Turci F, Tomatis M, Mantegna S, Cravotto G & Fubini B (2007) The combination of oxalic acid with power ultrasound fully degrades chrysotile asbestos fibres. *Journal of Environmental Monitoring* 9(10):1064-1066.
- US-EPA (2013) Inventory of US greenhouse gas emissions and sinks: 1990-2011. (US EPA Washington DC, USA), 503 p.
- Virta RL (2002) Asbestos: geology, mineralogy, mining, and uses. U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Open-File Report 02-149: <<u>http://pubs.usgs.gov/of/2002/0f02-149/of02-149.pdt</u>> Consulté en Décembre 2012.
- Wicks F (1979) Mineralogy, chemistry and crystallography of chrysotile asbestos. *Min. Assoc. Canada, Short course in mineralogical techniques of asbestos determination* 4:35-78.

- Wilcox J (2012) *Carbon capture.* Springer US, Boston, MA. <u>http://edepot.wur.nl/208032</u> Consulté en Janvier 2013.
- Wypych F, Schreiner WH & Richard Jr E (2004) Grafting of phenylarsonic and 2-nitrophenol-4arsonic acid onto disordered silica obtained by selective leaching of brucite-like sheet from chrysotile structure. *Journal of colloid and interface science* 276(1):167-173.
- Yong Z, Mata & Rodrigues AE (2000) Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTlcs) at high temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(1):204-209.
- Zevenhoven R & Fagerlund J (2011) Mineral sequestration for CCS in Finland and abroad. in World Renewable Energy Conference 8-13 May 2011, Volume 2 Climate Change Issues Suisse, 660 p.
- Zevenhoven R, Fagerlund J, Nduagu E, Romão I, Jie B & Highfield J (2013) Carbon storage by mineralisation (CSM): serpentinite rock carbonation via Mg(OH)₂ reaction intermediate without CO₂ pre-separation. *Energy Procedia* 37:5945-5954.
- Zevenhoven R & Kohlmann J (2002) CO₂ sequestration by magnesium silicate mineral carbonation in Finland. *R'02 Recovery, Recycling, Re-integration, Genève, Suisse.* 20 p.
- Zevenhoven R, Kohlmann J & Mukherjee BA (2002) Direct dry mineral carbonation for CO₂ emissions reduction in Finland. 27th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems Clearwater (FL). (USA, March, 2002).
- Zevenhoven R, Teir S & Eloneva S (2008) Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy* 33(2):362-370.

CHAPITRE 2 ARTICLE 1

Magnetic separation of serpentinite mining residue as a precursor to mineral carbonation

Sanoopkumar Puthiya Veetil^a, Guy Mercier^a, Jean-François Blais^{a,*}, Emmanuelle Cecchi^a, Sandra Kentish^b

^a Institut national de la recherche scientifique, Centre – Eau Terre Environnement, 490 rue de la Couronne, Québec, G1K 9A9, Canada

^b The University of Melbourne, Chemical and Biomolecular Engineering, VIC 3010, Australia

* Corresponding author: email: <u>blaisjf@ete.inrs.ca</u>

January, 2014

(Manuscript Submitted to International Journal of Mineral Processing)

ABSTRACT

Chrysotile mining in Québec has produced about 2 Gt of serpentinite residue. The present study investigates the magnetic separation of serpentinite residue from Québec to produce a non-magnetic feed stock for mineral carbonation. This study also scrutinizes the quality of the magnetic fraction recovered for use as a source of iron ore. The optimum conditions of magnetic separation were obtained with multiple pass approaches; at 40% initial pulp density and 7.5 x 10^{-3} tesla (T) magnetic intensity with a mean particle size of 75 µm. The process removed about 71% of the iron impurities from the initial feed. The final non-magnetic fraction is rich in magnesium silicates with a low iron oxide concentration of 3.4%. The concentration of iron oxide and silica in the final recovered magnetic fractions are 79% and 8.6%, respectively.

Keywords: Magnetic separation; Mineral carbonation; Serpentinite; Mining residue

RÉSUMÉ

Les mines de Chrysotile du Québec ont produit près de 2 Gt de résidus de serpentinite. La présente étude évalue le potentiel de la séparation magnétique sur les résidus de serpentinite du Québec pour la production de matières premières non-magnétiques utilisables dans la carbonatation minérale. Cette étude évalue également la qualité de la fraction magnétique récupérée comme source de minerai de fer. Les conditions optimales de séparation magnétique ont été obtenues à l'aide d'une approche multi-passes avec une densité de pulpe de 40%, une intensité magnétique de 7,5 x 10^{-3} tesla (T) et une taille de particules moyenne de 75 µm. Le procédé permet l'enlèvement d'environ 71% des impuretés de fer présentes dans les résidus de serpentinite. La fraction non-magnétique finale est riche en silicates de magnésium avec une faible concentration en oxyde de fer (3,4%). Les concentrations en oxyde de fer et en silice mesurées dans les fractions magnétiques finales sont de 79 et 8,6%, respectivement.

Mots-clefs: Séparation magnétique; Carbonatation minérale; Serpentinite; Résidus miniers

2.1 INTRODUCTION

Historically, there have been many chrysotile mines in Québec, but, in recent years, almost all the chrysotile mining activity in the province has been abandoned. Serpentinite mining residue (SMR) is the waste generated after chrysotile fiber extraction from the ore. Over the last decades, around 2 Gt of SMR has been accumulated from this mining activity. The main constituents of the residue are lizardite, antigorite, brucite and iron oxides. Magnetic particles such as magnetite are the most common associated phase with serpentine formation (Gahlan et al., 2006, Lackner et al., 2008). Also, studies have already reported the presence of magnetite associated serpentine (lizardite and chrysotile) in the chrysotile mine ores of Québec (Cogulu & Laurent, 1984; O'Hanley & Dyar, 1993; Pronost et al., 2011; Stroink et al., 1985). Since the residues from these mines are also rich in magnesium silicates, they can be a good candidate material for mineral carbonation (IPCC, 2005; O'Connor et al., 2001b). Mineral carbonation is one of the emerging carbon capture and storage technologies in which CO₂ reacts with divalent cations (Ca²⁺ or Mg²⁺) of natural minerals to form metal carbonates. This carbonation option is promising due to the formation of environmentally benign and geologically stable metal carbonates (IPCC, 2005). However, in an oxidizing atmosphere, the presence of magnetic material, especially oxides of iron, will negatively affect mineral carbonation by forming a passive layer of hematite. This passive layer hinders the diffusion of CO₂ into the reaction site and thus slows down carbonation (Fauth et al., 2000). Therefore, the separation of magnetic particles from the mineral feedstock has been recommended before mineral carbonation (Huijgen & Comans, 2003).

Gravity and magnetic separation are the commonly used techniques for the separation of magnetic particles from minerals (Kelland, 1973). Gravity separation benefits from the difference in density between the magnetic and non-magnetic fractions, whereas, the magnetic separation technique exploits the magnetic properties of the material (Frangiskos & Gambopoulos, 1975). Magnetic separation was adopted for the present study to obtain a maximum separation of the iron oxide impurity from the feed. The magnetic separation can be either wet or dry, with low or high-energy intensity, depending upon the magnetic susceptibility of the materials to be separated (Bronkala, 1978). The separation process is simple, because, in most cases, conventional grinding before the magnetic separation is sufficient to improve the separation rather than any chemical addition (Environmental Canada, 2009). The technique is commonly used either for the purification of the feed material or the concentration of the magnetic

components (Bronkala, 1978; Oberteuffer, 1974). Magnetic separation studies have been extensively carried out and reported for the concentration or purification of chrysotile asbestos ore (Martinez, 1967; Novak, 1953). The present study follows the same approach, with the alternate objective being to produce a better mineral carbonation feedstock from SMR by removing the magnetic impurities.

This is a laboratory scale study with SMR collected from one of the chrysotile mines in Québec. The efficiency of magnetic separation is determined based on the weight recovery of nonmagnetic fraction, recovery (the ratio of iron oxide in the magnetic fraction to that in the feed) and the grade of the magnetic fraction (percentage of iron oxide in this fraction) (Bronkala, 1978; Oberteuffer, 1974). The prime goal is to produce a non-magnetic fraction with the minimum quantity of iron impurities. This will reduce the chance of iron impurities in final mineral carbonation products and provide a value added magnetic by-product at downstream (O'Connor *et al.*, 2001a; O'Connor *et al.*, 2001c).

2.2 MATERIALS AND METHODS

The SMR used for the present study was collected from Black Lake mine (Thetford Mines, QC, Canada). The raw SMR was then ground in a shatter-box (BLEULER-NAEF shatter-box, model M04/06) to liberate more iron bearing components such as magnetite (Kelland, 1973; Lackner *et al.*, 2008). The particle size distribution of the ground material was determined by laser scattered particle size analyzer (HORIBA LA-950). The optimization of the initial pulp density and magnetic intensity was carried out with ground raw SMR of mean particle size 412 μ m. Further, to understand the influence of size reduction, double ground SMR of mean particle size 75 μ m was also used. The size distribution curves for both single and double ground SMR are given in Fig. 1. Magnetic separation tests were also conducted in multiple passes (as shown in Fig. 2 a and b) to improve the separation efficiency.

2.2.1 Experimental set-up

A wet high intensity magnetic separator (WHIMS -CARPCO model serial no. 221-02) was used. Fig. 2.3 represents the schematic of magnetic separation. Wet magnetic separation is the commonly used technique for mineral processing (Kelland, 1973; Oberteuffer, 1974) and is suitable for the recovery of fine ferro and diamagnetic mineral (Shao *et al.*, 1996). The quantity of magnetic particle in SMR is comparatively lower; thus a wet separation will provide better separation than dry. The high intensity separator was chosen to have a wide range of magnetic intensity. The device consists of a separation canister packed with a strong ferromagnetic iron ball matrix. An adjustable magnetic field is applied by means of a magnetic coil, and the magnetic field develops on the ball matrix which helps to trap the magnetic particles. The ball matrix size and sample weight was selected by referring to the operating manual of the device. The magnetically attracted fraction adhered onto the ball matrix, and the non-attracted fraction was collected downstream. The intensity of the magnetic field developed between the coils was measured by means of a Gauss/Tesla meter (F.W. Bell- model 5080).

2.2.2 Experimental procedure

Approximately 50 g of ground SMR was made into slurry of desired initial pulp density with distilled water in a 1 L beaker. The prepared slurry was stirred for 1 min with a spatula to give a uniform concentration. After passage through magnetic separator, the non-magnetic fraction

and fluid were collected downstream. A jet of distilled water was used to ensure that the nonmagnetic particles were completely separated from the ball matrix. The trapped magnetic fraction was recovered in distilled water from the ball matrix after shutting down the applied magnetic field. The recovered fractions were filtered and dried (at 60 $^{\circ}$ C).

The efficiency of magnetic separation was assessed by considering three response variables:

a) the mass recovery of the non-magnetic and magnetic fractions (%) (Equation 1):

Mass recovery (%) = (mass of fraction / Mass of feed) x 100

b) the iron oxide recovery within the magnetic fraction (Equation 2):

Iron oxide recovery (%) = (concentration of iron oxide in magnetic fraction x mass recovery of magnetic fraction / concentration of iron oxide in feed) x 100 (2)

(1)

c) the grade of the magnetic fraction, determined by comparing the concentrations (in %) of oxides of iron, magnesium and silicon obtained from ICP-AES analysis (the higher the percentage of iron oxide, the higher the grade quality).

The parameters were optimized to yield the maximum iron oxide recovery from the raw SMR without compromising the mass recovery of the non-magnetic fraction and the grade of the magnetic fraction.

2.2.3 Analytical techniques used

The chemical composition of the samples (SMR and magnetic separation products) was determined by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy, Varian, Model Vista-AX CCO, Palto Alto, CA, USA) after an alkaline fusion with lithium metaborate. The mineral phases of the samples were detected by means of X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 diffractometer with Cu K α radiation. Scans were taken for 2° < 20 < 65° at 0.02°/s. Microscopic imaging and a semiquantitative analysis of the SMR used a scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) (Zeiss

74

Evo 50 Smart SEM). The density of the final magnetic fraction was determined by a pycnometer (Accu.Pyc. 1330, Folio instrument Inc.).

2.3 RESULTS AND DISCUSSION

2.3.1 Characterization of SMR

The chemical composition for each size fraction of the non-ground fresh SMR is given in Table 1. The highest value of iron oxide concentration for the two smallest size fractions (< 0.15 mm) indicating an increased distribution of the magnetic fraction in these smaller particles. The ground SMR has an average iron oxide concentration of 10.9 \pm 0.4% (Table 2), and this was in close agreement with a previous study conducted in the Québec chrysotile mine region (Pierre, 1982).

The XRD pattern of the SMR is shown in Fig. 4a. The major mineral phases detected are serpentine (lizardite) with minor levels of chrysotile, brucite and magnetite. EDS analysis of sites within the SEM images of the SMR sample also indicates the presence of iron oxide bearing compounds, consistent with the XRD analysis.

2.3.2 Magnetic separation of SMR

2.3.2.1 Optimization of parameters

Experimental results of magnetic separation as a function of pulp density at a magnetic intensity of 1 x 10^{-2} T and mean particle size 412 µm are given in Table 3 and Fig.5. Results indicate that the mass recovery of the non-magnetic fraction (Table 3), iron oxide recovery and the grade of the magnetic fraction (Fig. 5) are increased with increasing initial pulp density up to 40%, but at 50%, a slight declination was observed for all the above response variables. A student *t*-test for iron oxide recovery and grade between each initial pulp density assuming two samples of equal variances gives a *P* value < 0.05 for all samples, except between 40% and 50%. Thus, 40% pulp density was selected for further parameter study.

At 40% pulp density, a decrease in magnetic intensity increases the mass recovery of the nonmagnetic fraction (Table 3) and the grade of the magnetic fraction (Fig. 6), but it decreases the iron oxide recovery in the magnetic fraction (Fig. 6). A student *t*-test assuming two samples of equal variances shows that there is a variation in results (increase in iron oxide recovery and decrease in grade) between each magnetic intensity up to 200 G (2 x 10^{-2} T) (P < 0.05). Since the study aims for maximum non-magnetic recovery and high purity in the magnetic fraction (in terms of iron oxide), a lower intensity (7.5 x 10^{-3} T) was chosen for further study.

Further results using these conditions indicate that reducing the mean particle size from 412 to 75 μ m by grinding improves the weight recovery of non-magnetic fraction (Table 3), iron oxide recovery and grade of the magnetic fraction (Fig. 7) (*t*-test *P* < 0.05). This is because of the liberation of magnetic particles from the residue in the grinding process (Kelland, 1973, Lackner *et al.*, 2008).

Multiple passes at these conditions with finer particles (75 µm) were also tested to increase the efficiency of magnetic separation (Forciea et al., 1958). The process scheme utilized for these experiments are presented in Fig. 2 a and b. Results are given in Fig. 7, where Pass II indicates the final magnetic fraction obtained after passing the magnetic fractions from the fresh feed and non-mag fraction I through the WHIMS for a second time. Pass III indicates the final magnetic fraction obtained after passing the magnetic fractions from both the fresh feed and non-mag fractions I and II. The results indicate that Pass II remarkably improves the grade of the magnetic fraction (iron oxide from 43 to 79%) and a slight increase in the iron oxide recovery of the magnetic fraction (67 to 71%). Conversely, Pass III increases the iron oxide recovery of magnetic fraction, but decreases the weight recovery of non-magnetic fraction and the grade of the magnetic fraction (iron oxide from 79 to 57%). This might be because of the inclusion of non-magnetic particles such as chrysotile fibers (due to agglomeration) within the magnetic fractions after increasing the number of passes of non-magnetic fractions. As the present study, also aims for magnetic fraction with superior purity, results with the second pass is chosen. The overall results show that the maximum separation efficiency was obtained with a ground SMR of particle size <75 μ m at initial pulp density 40%, and magnetic intensity 7.5 x 10⁻³ T by carrying out a second pass of magnetic separation of the recovered products (Pass II).

2.3.2.2 Characterization of magnetic separation products

The weight recovery of the non-magnetic fractions at each condition is presented in Table 3. Under the optimum conditions a non-magnetic weight recovery of 90% was obtained.

The XRD patterns of magnetic and non-magnetic fractions at optimum conditions are given in Fig. 4 b and c, respectively. The magnetic fraction is primarily composed of magnetite, and the

non-magnetic fraction has lizardite and chrysotile as major constituents. The magnetite peaks in the non-magnetic fraction have been significantly reduced compared to the feed. The average density of the recovered magnetic fraction determined by a pycnometer was 6.0 ± 0.1 g/cm³; which is in close agreement with the published data for magnetite (5.2 g/cm³) (Blesa *et al.*, 1987).

The photographs of the feed SMR and magnetically separated products (at optimum condition) are shown in Fig. 8, while the chemical compositions are given in Table 2. Under the optimum conditions, with a second pass of magnetic separation, about 71% (mass balance) of the iron oxide was recovered from the feed, with the elemental iron (Fe) concentration $54.3 \pm 0.8\%$. Lackner et al. (2008) indicate that a pellet of the magnetic fraction with an iron concentration of 52% might have a market value of \$28/ton. Thus, this fraction has potential to use as a good iron ore material and can provide a valuable addition to the mineral carbonation process. The recovered non-magnetic fraction contained low iron impurities and admissible magnesium concentration. Thus, it can be used as a better feedstock for mineral carbonation.

Grinding to a finer particle size improves the efficiency of magnetic separation. Moreover, such grinding can further provide a reaction enhancement in mineral carbonation (Lackner *et al.*, 2008). The main factor impeding the complete removal of magnetic particles from the feed is the presence of a small amount of chrysotile fiber, which appears to cause clogging of the ball matrix. As a result, some of the magnetic particles adhere to these fibers which are difficult to separate, resulting in reduced magnetic product purity. This might be avoided by conducting a gravity separation of the ground SMR in a Wilfley table before magnetic separation. Since the magnetic particles are heavier than these fibers, they can be recovered in the heavier fraction ready for magnetic separation.

77

2.4 CONCLUSIONS

The magnetic separation of SMR produced a non-magnetic mineral carbonation feedstock with low iron impurities. This feedstock is ideal for mineral carbonation, as the absence of iron reduces the chance of oxide layer formation during the heat treatment of the mineral and thereby enhances the carbonation efficiency. Moreover, this will provide better mineral carbonation end products, such as magnesite, with lower iron impurities. The magnetic fraction can give an economic bonus to the mineral carbonation, as a feedstock for the production of iron. Previous cost model studies have illustrated that mineral serpentine required for the complete sequestration of the CO₂ emissions from steel making factory might provide 1/5 of the iron ore required for the same industry. The steel making process generates about 1.7 tons CO_2 per ton of steel (Lackner *et al.*, 2008). Thus, a combination of magnetic separation and carbon dioxide sequestration might be particularly suitable for the iron and steel industry.

Acknowledgments

The author would like to thank INRS-ETE, Québec, FQRNT, NSERC CRSNG, Carbon Management Canada and Sigma Devtec for the funding and support for this project.

References

- Blesa, M.A., Marinovich, H.A., Baumgartner, E.C., Maroto, A.J.G., 1987. Mechanism of Dissolution of Magnetite by Oxalic Acid-Ferrous Ion Solutions. Inorganic Chemistry 26, 3713-3717.
- Bronkala, W.J., 1978. Magnetic Separation, A.L. Mular, R.B. Bhappu (Eds.), Mineral Processing Plant Design, SME-AIME (1978), pp. 467–478.
- Cogulu, Laurent, R., 1984. Mineralogical and Chemical Variations in Chrysotile Veins and Peridotite Host-Rocks from the Asbestos Belt of Southern Quebec. The Canadian Mineralogist 22, 173-183.
- Environmental Canada, 2009. Guidance for the Reporting of Tailings and Waste Rock to the National Pollutant Release Inventory by Environmental Canada :<u>http://www.ec.gc.ca/inrp-npri/default.asp?lang=En&n=5D033853-1</u>.
- Fauth, D.J., Goldberg, P.M., Knoer, J.P., Soong, Y., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Walters, R.P., Lackner, K.S., Ziock, H.J., McKelvy, M.J., Chen, Z.Y., 2000. Carbon Dioxide Storage as Mineral Carbonates. Division Fuel Chemistry America Chemical Society 45, 708-712.
- Forciea, J.E., Hendrickson, L.G., Palasvirta, O.E., 1958. Magnetic Separation for Mesabi Magnetite, Taconite. Mining Engineering 10, 339-345.
- Frangiskos, A., Gambopoulos, T., 1975. Magnetic Beneficiation for Magnesite Ores, in: Patent, U.S. (Ed.), Untied State, US 3929627 A, pp. 1-4.

- Gahlan, H.A., Arai, S., Ahmed, A.H., Ishida, Y., Abdel-Aziz, Y.M., Rahimi, A., 2006. Origin of Magnetite Veins in Serpentinite from the Late Proterozoic Bou-Azzer Ophiolite, Anti-Atlas, Morocco: An Implication for Mobility of Iron during Serpentinization. Journal of African Earth Sciences 46, 318-330.
- Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J., 2003. Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation: Literature Review. Energy Research Centre of the Netherlands, ECN-C--03-016, Pattern, The Netherland.
- IPCC, 2005. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage of the Intergovernmental Panel on Climate Change, in: Metz, B.O., Davidson, H.C., de Coninck, M.L., Meyer, L.A. (Eds.), Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, First ed. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 442
- Kelland, D., 1973. High Gradient Magnetic Separation Applied to Mineral Beneficiation. IEEE Transactions on Magnetics 9, 307-310.
- Lackner, K., Doby, P., Yegulalp, T., Krevor, S., Graves, C., 2008. Integrating Steel Production with Mineral Carbon Sequestration, AISI/DOE Technology Roadmap Program for the Steel Industry. Columbia University, Dept. of Earth & Environmental Engineering, New York <u>http://steeltrp.com/finalreports/finalreports/9957NonPropFinal.pdf</u>, p. 75
- Martinez, E., 1967. Concentration of Asbestos Ore, in: U.S.Patent (Ed.), US 3328233 A, United States of America, p. 4.
- Novak, I.J., 1953. Removal of Magnetite from Asbestos, in: Patent, U.S. (Ed.), US2662639 A, United States of America, p. 4.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Gerdemann, S.J., Rush, G.E., Walters, R.P., Turner, P.C., 2001a. Research Status on the Sequestration of Carbon Dioxide by Direct Aqueous Mineral Carbonation, 8th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Session 35, 35-1, Newcastle, NSW, Australia, Dec. 3-7, 2001, DOE/ARC-2002-001.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Rush, G.E., Walters, R.P., Turner, P.C., 2001b. Carbon Dioxide Sequestration: Aqueous Mineral Carbonation Studies Using Olivine and Serpentine, Mineral Carbonation Workshop, National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA, Aug. 8, 2001.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Rush, G.E., Walters, R.P., Turner, P.C., 2001c. Carbon Dioxide Sequestration by Direct Mineral Carbonation: Results from Recent Studies and Current Status, First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 14-17, 2001.
- O'Hanley, D.S., Dyar, M.D., 1993. The Composition of Lizardite 1T and the Formation of Magnetite in Serpentinites. American Mineralogist 78, 391-404.
- Oberteuffer, J.A., 1974. Magnetic Separation: A Review of Priciples, Devices, and Applications. IEEE Transactions on Magnetics MAG-10, 223-238.
- Pierre, C.A., 1982. Dry Granular Calcined Magnetic Fraction Obtained from Chrysotile Asbestos Tailings, in: U.S.Patent (Ed.), US 4320022 A, United States of America, p. 4.
- Pronost, J., Beaudoin, G., Tremblay, J., Larachi, F., Duchesne, J., Hébert, R., Constantin, M., 2011. Carbon Sequestration Kinetic and Storage Capacity of Ultramafic Mining Waste. Environmental Science & Technology 45, 9413-9420.
- Shao, Y., Veasey, T.J., Rowson, N.A., 1996. Wet High Intensity Magnetic Separation of Iron Minerals. Magnetic and Electrical Separation 8, 41-51.
- Stroink, G., Hutt, D., Lim, D., Dunlap, R.A., 1985. The Magnetic Properties of Chrysotile Asbestos. IEEE Transactions on Magnetics 21, 2074-2076.

List of figures

- Fig. 1. Particle size distribution curve from laser analyzer for (a) single and (b) double ground SMR
- Fig. 2. Process scheme utilized to determine the impact of a) second pass and b) third pass of magnetic products.
- Fig. 3. Schematic of the magnetic separation apparatus
- Fig. 4. XRD pattern for (a) raw SMR, (b) magnetic and (c) non-magnetic fractions under the optimum conditions
- Fig. 5. Optimization of initial pulp density at magnetic intensity of 100 G (1 x 10^{-2} T) with SMR of size 412 μ m
- Fig. 6. Optimization of magnetic intensity (1 G = 10^{-4} T) at initial pulp density 40% with SMR of size 412 μ m
- **Fig. 7.** Effect of particle size reduction and multiple pass on grade and iron oxide recovery of magnetic fraction at 40% initial pulp density and 7.5 x 10⁻³ T magnetic intensity
- Fig. 8. Photograph of (A) ground SMR, (B) non-magnetic fraction at optimum condition (Pass II), (C) magnetic fraction at optimum condition (Pass II) and (D) magnetic fraction (Pass III)



Fig. 1 Particle size distribution curve from laser analyzer for (a) single and (b) double ground SMR



Fig. 2 Process Scheme utilized to determine the impact of a) second and b) third pass of magnetic products



Fig. 3 Schematic of the magnetic separation apparatus



Fig. 4 XRD pattern for (a) raw SMR, (b) magnetic and (c) non-magnetic fractions under optimum conditions


Fig. 5 Optimization of initial pulp density at magnetic intensity of 100 G (1 x 10^{-2} T) with SMR of size 412 μ m



Fig. 6 Optimization of magnetic intensity (1 G= 10^{-4} T) at an initial pulp density 40% with SMR of size 412 μ m



Fig. 7 Effect of particle size reduction and multiple pass on grade and iron oxide recovery of magnetic fraction at 40% initial pulp density and 7.5 x 10⁻³ T magnetic intensity



Fig. 8 Photograph of (a) ground SMR, (b) non-mag at optimum condition (Pass II), (c) mag at optimum condition (Pass II) and (d) mag (Pass III)

Mesh size range (mm)	e Weight (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Ni (mg/kg)	Co (mg/kg)	Cr (mg/kg)
≥2	38.0	11.1	41.5	37.0	2409	63.9	2493
1-2	22.9	9.0	36.9	37.7	1702	107.6	2010
0.5-1	17.8	10.1	41.3	37.9	2017	74.8	2160
0.3-0.5	9.3	11.9	39.4	36.5	1895	63.3	1991
0.15-0.3	7.5	12.2	34.8	35.9	1696	108.6	2554
0.075-0.15	3.4	18.6	36.9	34.5	1968	73.4	2856
≤0.075	1.1	21.9	31.9	32.4	1739	135.3	2545

Table 1. Particle size distribution and chemical composition of raw SMR from Black Lake mine

Sample	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	SiO₂ (%)	Ni (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MnO (%)	Na₂O (%)
SMR	10.9 ± 0.4	42.5 ± 0.2	40.0 ± 0.4	1681 ± 106	1405 ± 170	0.6 ± 0.0	0.9 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Mag	79.0 ± 0.3	9.2 ± 0.1	8.6 ± 0.1	5281 ± 95	6805 ± 135	0.6 ± 0.0	1.8 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Non-mag	3.4 ± 0.6	44.9 ± 0.5	42.5 ± 0.4	1244 ± 40	798 ± 12	0.6 ± 0.0	0.8 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0

 Table 2 Chemical composition of raw ground SMR and magnetic separation products at optimum conditions

Mean size (µm)	Magnetic intensity (T)	Pulp density (%)	Pass type	Mass recovery of non-magnetic fraction (%)	Iron oxide (grade) in magnetic fraction (%)
412	3 x 10 ⁻²	40	Pass I	45.7 ± 1.6	18.8 ± 1.0
412	2 x 10 ⁻²	40	Pass I	53.3 ± 1.3	20.9 ± 0.9
412	1 x 10 ⁻²	20	Pass I	50.6 ± 1.2	20.2 ± 1.5
412	1 x 10 ⁻²	30	Pass I	62.6 ± 0.3	22.6 ± 0.6
412	1 x 10 ⁻²	40	Pass I	65.0 ± 0.2	24.9 ± 0.6
412	1 x 10 ⁻²	50	Pass I	62.2 ± 0.2	23.1 ± 0.4
412	7.5 x 10 ⁻³	40	Pass I	75.0 ± 0.3	28.3 ± 0.3
75	7.5 x 10 ⁻³	40	Pass I	83.0 ± 0.2	43.0 ± 1.2
75	7.5 x 10 ⁻³	40	Pass II	90.0 ± 0.2	79.0 ± 0.3
75	7.5 x 10 ⁻³	40	Pass III	86.0 ± 0.1	56.5 ± 0.1

Table 3 Weight percent recoveries of the non- magnetic fraction and grade of magnetic fraction at different conditions

.

•

CHAPITRE 3 ARTICLE 2

٠.

CO₂ Sequestration by Direct Dry Gas-Solid Contact of Serpentinite Mining Residues: a Solution for Industrial CO₂ Emission

Sanoopkumar Puthiya Veetil^{*}, Guy Mercier, Jean Francois Blais, Emmanuelle Cecchi

INRS-ETE

490 rue de la couronne, Québec, Canada

Sanoopkumar.Puthiya_Veetil@ete.inrs.ca; Guy.Mercier@ete.inrs.ca

Sandra Kentish

The University of Melbourne, Chemical and Biomolecular Engineering, VIC 3010, AUSTRALIA

Sandraek@unimelb.edu.au

April, 2014

(Manuscript accepted in International Journal of Environmental Pollution and Remediation)

Cet article a dû être retiré de la version électronique en raison de restrictions liées au droit d'auteur.

x

CHAPITRE 4 ARTICLE 3

Direct gas-solid carbonation of serpentinite residues in the absence and presence of water vapor: a Feasibility study for carbon dioxide sequestration

Sanoopkumar Puthiya Veetil^a, Guy Mercier^{a,*}, Jean-François Blais^a, Emmanuelle Cecchi^a, Louis-César Paquier^a, Sandra Kentish^b

^a INRS-ETE, 490 rue de la Couronne, Québec, Canada, G1K 9A9

^b The University of Melbourne, Chemical and Biomolecular Engineering, VIC 3010, Australia

* Corresponding author: email: Guy.Mercier@ete.inrs.ca

April, 2014

(Manuscript submitted to Chemical Engineering Science)

ABSTRACT

Mineral carbonation of serpentinite mining residue offers an environmentally secure and permanent storage of carbon dioxide. Integration of residue and flue gas treatments into one process could improve the energy demand and economics of such sequestration by avoiding the mineral purification and CO₂ pre-concentration requirements. In this work we present a laboratory scale study to assess the possibility of CO₂ fixation in serpentinite residue via direct gas-solid reaction. The carbonation is measured both in the absence and presence of water vapor in a batch reactor. A simulated gas mixture of an average cement flue gas composition with 18 Vol% CO2 is used. The reaction parameters considered are temperature, total gas pressure, time and concentration of water vapor. In the absence of water vapor, the gas-solid carbonation of serpentinite residue is negligible, but the residue removed CO₂ from the feed gas possibly due to reversible adsorption. A small amount of water vapor enhances the gas-solid carbonation, but the measured rates are too low for practical application. The maximum CO₂ fixation obtained is 0.07 gCO₂ when reacting 1 g of residue at 200 °C and 25 barg in a gas mixture containing 18 Vol% CO₂ and 10 Vol% water vapor in 1 h. The fixation is likely surface limited and restricted due to poor gas-solid interaction. It was identified that both the relative humidity and carbon dioxide-water vapor ratio have a role in CO_2 fixation regardless of the percentage of water vapor.

Key words: gas-solid carbonation; serpentinite residue; flue gas; water vapor

RÉSUMÉ

La carbonatation minérale de résidus miniers de serpentinite propose une solution environnementale pour le stockage du dioxyde de carbone. L'intégration du traitement direct du gaz de combustion par les résidus en un seul procédé permet de réduire les besoins énergétiques et économiques associés à la pré-concentration du CO₂ et à la purification du minéral. Ce travail propose une étude de faisabilité de la séquestration du CO₂ via une réaction directe gaz-solide à l'échelle laboratoire. La carbonatation du résidu a été mesurée en présence et en absence de vapeur d'eau en mode batch. Un mélange de gaz similaire à celui d'une cimenterie contenant 18 % vol. de CO2 a été utilisé. Les paramètres opératoires étudiés sont la température, la pression totale du gaz, le temps de réaction et la concentration de vapeur d'eau. Les résultats obtenus montrent qu'en absence de vapeur, la carbonatation du résidu est négligeable. Cependant, l'enlèvement du CO₂ de la phase gazeuse est possiblement attribué à un phénomène d'adsorption réversible. À l'inverse, une petite quantité de vapeur d'eau semble améliore la réaction de carbonatation, tout en présentant une cinétique trop lente pour une possible application pratique. Le maximum de fixation atteint est de 0,07 g de CO₂ lors de la réaction d'1g de résidus à 200 °C et 25 barg en présence de 10 % de vapeur d'eau. La fixation du CO₂ semble limitée par des phénomènes de surface induit par de faibles interactions gaz-solide. Il a été identifié que l'humidité relative ainsi que le rapport CO₂ vapeur d'eau jouaient un rôle important sur le taux de fixation du CO₂ par rapport au pourcentage de vapeur d'eau.

Mots clefs: Carbonatation gaz-solide; Résidus de serpentine; Vapeur d'eau

4.1 INTRODUCTION

The global anthropogenic carbon dioxide emissions have reached a value of 30 Gt CO_2 per year with a major contribution from fossil fuel combustion (Wilcox, 2012). These excess anthropogenic emissions of carbon dioxide (CO_2) , a greenhouse gas (GHG), has resulted in its atmospheric concentration increasing to about 380 ppm from a preindustrial level of 280 ppm; it is expected to reach 580 ppm by 2100 (IPCC, 2005; Kharecha and Hansen, 2008). Carbon dioxide capture and storage (CCS) is an innovative technology to offset the unwanted CO2 emissions into the atmosphere (IPCC, 2005; 2007). Mineral carbonation was first suggested by Siefritz (1990) and is a promising and fast growing CO₂ storage option, which guarantees the permanent storage of sequestered CO₂ through the formation of environmentally benign stable carbonates (Seifritz, 1990). The process is similar to natural silicate weathering, utilising the advantage of mineral ores, mine tailing and waste materials that contain admissible concentrations of calcium (Ca) and magnesium (Mg) (Huijgen and Comans, 2005; Sipilä et al., 2008). The process is thermodynamically favorable under normal conditions and exothermic. However, it is yet to be commercialized due to its slow kinetics, high energy demand and high cost (Herzog, 2002; IPCC, 2005; Maroto-Valer et al., 2005).

Direct gas-solid mineral carbonation is a simple and straight forward approach towards mineral carbonation (Huijgen and Comans, 2005; Lackner et al., 1997; Sipilä et al., 2008). Theoretically, the route implies the formation of stable metal carbonates through the direct contact between Mg or Ca bearing minerals and CO₂ gas. The route is benefited by the exothermic nature of the reaction which can theoretically balance the energy required for the total process (Zevenhoven et al., 2008). However, as above, the

slow reaction kinetics leads to very low levels of carbonation (IPCC, 2005; Sipilä et al., 2008). Even though some authors indicate that the research in this route with pure minerals has effectively been abandoned (Highfield et al., 2013; Torróntegui, 2010), studies have still been reported with some modification to the route. Most recent work has reported using a multistep gas-solid carbonation of magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) produced from serpentine (Fagerlund et al., 2010; 2012b; Fagerlund et al., 2011; Fagerlund et al., 2009; Nduagu et al., 2012a; Nduagu et al., 2012b; Nduagu et al., 2012c; Zevenhoven and Fagerlund, 2011; Zevenhoven et al., 2013). Recent studies have also shown that small amounts of water or water vapor addition can enhance gassolid carbonation (Beruto and Botter, 2000; DaCosta et al., 2010; Fagerlund et al., 2012a; Fricker and Park, 2013; Gravel, 2011; Highfield et al., 2013; Kwon, 2011; Kwon et al., 2011; Larachi et al., 2010; Larachi et al., 2012; Manovic and Anthony, 2010; Nikulshina et al., 2007). This idea might be adopted from the formation of carbonate during the natural weathering of silicates, which occurs in the presence of water (Drever, 1985; Wilson et al., 2011; Wilson et al., 2009).

Among the feedstock materials for mineral carbonation, Mg based minerals are under research scrutiny due to their reactive element composition and relatively large abundance in nature (Huijgen, 2007). Serpentine group minerals are such materials and have been widely considered due to their abundance and low supply cost (4-5\$/ton) (Béarat et al., 2006; McKelvy et al., 2004).

Industry in Québec contributes about 33% of the total provincial GHG emissions (MDDEFP, 2013). Southern Québec has a large quantity of serpentinite residues generated from mining activities such as chrysotile and chromite extraction. These

residues have a strong potential to store CO_2 . Over the past years, the exploration of chrysotile in Southern Québec has generated approximately 2 Gt of serpentinite residues that has a CO_2 storage potential of about 0.7 Gt of CO_2 (Beaudoin et al., 2008; Pronost et al., 2011; Torróntegui, 2010). In this context, the present work assesses the suitability of using such residues for an ex-situ mineral carbonation process. This study scrutinizes the feasibility of direct gas-solid carbonation of serpentinite residues in the presence and absence of water vapor. The route was selected due to the simplicity and omission of chemical additives. Instead of 100% CO_2 , the study was carried out with a simulated flue gas mixture typical of a cement plant (18 Vol% CO_2). We assess whether the combination of a mining residue and untreated flue gas can provide an improvement in total cost and energy for the process by avoiding expensive pretreatments such as mining and mineral purification of the host rock and separate capture and concentration of CO_2 from the flue gas. The global objective of the work is to investigate the scope of using a locally available mining residue as an industrial CO_2 storage material through an appropriate process.

4.2 MATERIALS AND METHODS

The solid material used for the present study is serpentinite residue henceforth called American chrome residue (ACR) from a chromite mine (American chrome) within the Appalachian region near the Coleraine municipal area of Southern Québec. To prepare the reaction sample, the residue collected was crushed, ground into a fine size using a shatter-box (BLEULER-NAEF shatter-box, model M04/06) and then dried in an oven at

100 °C for 24h. The gas mixture used contains 18 Vol% CO₂, 78 Vol% N₂ and balance O₂.

4.2.1 Analytical Methods

The particle size distribution of the ground ACR was assessed by a particle size analyzer (Horiba laser particle size distribution analyzer LA-950). Its chemical composition was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (AES, Varian 725-ES, Model Vista-AX CCO, Palto Alto, CA, USA) after an alkaline fusion with lithium metaborate. The mineral phases of the solids before and after gas-solid reaction were identified by X-ray diffraction (XRD) analyzer using a Siemens D5000 diffractometer with Cu Ka radiation. Scans were taken for 20 over 2° to 65° at 0.02%. Microscopic imaging and a semiguantitative analysis of the ACR were carried out with a scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) (Zeiss Evo 50 Smart SEM). The specific surface area and average pore diameter of the ACR were determined by nitrogen adsorption (BELSORPmax, BEL Japan Inc) with the data fitted to a Brunauer-Emmett-Teller (BET) isotherm. For this, samples were dried at 110 °C and N₂ adsorption isotherms at 77 K were measured with a reduction in residual pressure to 10^{-5} Torr. The elemental carbon analysis of the solid sample before and after gas-solid reaction was assessed by a CHNS analyzer (Leco CHNS-932 auto analyzer).

4.2.2 Direct gas-solid carbonation thermodynamics

The direct dry gas-solid carbonation of serpentine $(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$ to magnesite $(MgCO_3)$ can be expressed by Equation (1)

$$Mg_{3}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 3CO_{2}(g) \rightarrow 3MgCO_{3} + 2SiO_{2} + 2H_{2}O(\Delta Hr = -64 \text{ kJ/mol})$$
(1)

The free energy changes (ΔG in kJ/mol) as a function of temperature for Equation (1) at different CO₂ partial pressures, calculated using Outotec HSC chemistry 7.0. is presented in Fig.1. Most of the gas-solid experiments presented here were conducted within the thermodynamically favored region given by negative ΔG values.

4.2.3 Experimental set-up

The experimental set-up (Fig. 2) comprises four components: (1) a gas source; (2) steam generator; (3) a gas-solid batch reactor (Parr 4560 Mini Bench Top Reactor) and (4) CO₂ analyzer (Quantec instrument model 906). The batch reactor (300 mL capacity) is heated by means of an attached furnace. The maximum temperature and pressure capacity of the reactor are 350 $^{\circ}$ C and 170 bar respectively. The controller associated with the reactor controls the temperature (T) and pressure (P). The controller is connected to a computer to monitor and record these parameters with time. The condenser fitted to the reactor gas outlet removes the moisture in the exit gas before going to the CO₂ analyzer.

The equations used to calculate the CO_2 removal and removal capacity from feed gas are given in Equation (2) and (3) and the CO_2 fixation in Equation (4).

Total
$$CO_2$$
 removal $(gCO_2) = CO_2$ inlet $(g) - CO_2$ outlet (g) (2)
 CO_2 removal capacity $(gCO_2/g \text{ residue}) = \text{total } CO_2 \text{ removal } (gCO_2)/\text{total solid mass } (g)$ (3)
 CO_2 fixation capacity $(gCO_2/g \text{ residue}) = \text{total } CO_2 \text{ fixation } (gCO_2)/\text{total mass of residue } (g)$ (4)

4.2.4 Experimental Procedure

4.2.4.1 Direct dry gas-solid reactions

Direct gas-solid experiments were conducted by loading the reactor vessel with a desired mass of raw (non heat treated) ground ACR and heated to the desired reaction temperature. After the reaction temperature was attained, the air and moisture inside the reactor were expelled with a slight purge of reaction gas and filled to the desired pressure. After reaction, before cooling the reactor, the non-reacted gas was sampled in a *Tedlar Bag* (3.8 L) and analyzed using a CO₂ analyzer. The mass of CO₂ removed from the feed gas was calculated from the ideal gas equation, corrected by a compressibility factor determined from Perry's Chemical Engineering Hand book (Perry's et al., 1999). Reaction blanks were conducted without any solid and with non-reactive quartz (mean size 25µm) to verify the CO₂ removal.

4.2.4.2 Water vapor enhanced direct gas-solid reaction

Water vapor enhanced direct gas-solid reactions used residue that had been heat treated in an air muffle furnace (Thermolyne Furnatrol 133) at 650 °C for 30 min (ACR-650). It has been suggested that the open structure formed due to the dehydroxylation enhances carbonation (Huijgen and Comans, 2003; O'Connor et al., 2000). Further, previous studies indicate that the change from a crystalline structure to one that is partially amorphous can enhance gas-solid carbonation in the moist atmosphere (Larachi et al., 2010). The treatment temperature was selected based on Thermo gravimetric analysis of the residue (Fig.3) (Thermo Gravimetric Analyzer (TGA)-Mettler Toledo TGA/SDTA 851e). Previous work also indicates that the selected temperature is optimum for the dehydoxylation of serpentine group mineral (Jolicoeur and Duchesne, 1981; Maroto-Valer et al., 2005; Murphy and Ross, 1977).

The water vapor experiments were conducted by loading the reactor vessel with a desired mass of residue and heating to the reaction temperature. Air and moisture inside the reactor was expelled with reaction gas and water vapor of a fixed percentage with respect to the total pressure was introduced. Then the reactor was filled with reaction gas to reach the total pressure, which is the sum of the vapor and gas mixture pressures. A steam generator operated at 200 $^{\circ}$ C was used to introduce the water vapor (Fig.2). At the end of the experiment, the non-reacted gas was sampled and measured by CO₂ analyzer before cooling the reactor. The solid sample after the reaction was subjected to elemental carbon analysis. Reaction blanks were conducted at the optimum condition without any solid and with non-reactive quartz (mean size 25 μ m) to verify the CO₂ removal and fixation. Comparative results were obtained at this

optimum condition with non-heat treated ACR sample and serpentinite mining residue (SMR) from a chrysotile extraction mine at Black Lake, Quebec. The main constituent in the SMR is lizardite with minor associations of chrysotile, brucite and magnetite.

4.3 RESULTS AND DISCUSSIONS

4.3.1 Characterization of ACR

Particle size analysis of the ground ACR shows that about 90% of the total solids are below 95 µm with a mean size of 35 µm. The major phase detected in XRD analysis of ACR is lizardite with minor associations of magnetite and chromite. Table 1 shows the chemical composition of ACR, which is mainly composed of Mg and Si with a considerable amount of Fe expressed in the corresponding oxides. These values were in reasonable agreement with the mineral data for lizardite (Webmineral, 1990). The semi quantitative analysis (EDS) of sites within the SEM images of ACR sample indicates the presence of magnesium silicate bearing compounds, consistent with the XRD analysis. Previous studies have also reported the abundance of serpentine group minerals near the sampling station (Fisher, 1929; Laurent, 1975; USGS, 1901). The BET specific surface area, average pore diameter and total pore volume of the ground ore before and after heat treatment are provided in Table 2. Heat treatment increases the pore size and volume, but these larger pores have less surface area as can be predicted from simple geometrical considerations.

4.3.2 Direct dry gas-solid reaction

The direct dry gas-solid experimental results are given in Fig. 4. The results presented are the average of triplicate experiments. The experimental results showed that at both temperatures, the CO₂ removal capacity (Equation 3) of ACR increases with an increase in pressure. At both temperatures, the maximum removal capacity plateaus near 15 and 20 barg for assays at 25 and 250 °C respectively. This indicates that after reaching a certain CO₂ partial pressure, the CO₂ removal might attain equilibrium with the solid material and further increases in pressure do not result in any improvement in removal. The temperature dependency of CO₂ removal capacity at a constant gas mixture pressure of 25 barg (pCO₂≈4.5) is shown in Fig. 5. The removal capacity decreases with an increase in temperature. This can be either due to the decrease in initial CO₂ concentration or due to the less favorable equilibrium position as temperature increases (negative Δ G, Fig.1) (Kwon, 2011).

The elemental carbon analyses of reacted solids at these conditions were below the detection limit of the instrument. The XRD analysis of the solid samples at maximum CO_2 removal capacity for 25 and 250 °C did not show any carbonate species, confirming that the chance of carbonation is negligible. A reversible adsorption of CO_2 would appear to have occurred instead of carbonation, which explains the observed CO_2 depletion in the feed gas. Reaction blanks with quartz (1.5 g) and without any solids conducted at 25 and 250 °C for 25 barg did not show any CO_2 removal.

The results for CO₂ adsorption capacity at 25 and 250 °C with 5 barg (pCO₂ \approx 1) global pressure are compared with other previously studied solid materials (Table 3). The maximum CO₂ removal obtained at 25 and 250 °C were 0.08 and 0.07 gCO₂/g residue

respectively for experiments realized at 5 barg (pCO₂ \approx 1) (Fig. 4). It clearly appears that ACR CO₂ sorption is lower than the zeolite material. Such observations are in adequation when comparing pore volume of zeolites, which stands around 0.13 cm³/g with ACR of lower physical properties. Previously published works on direct dry gassolid carbonation of serpentine minerals were mainly focused on the solid material carbonation and the CO₂ depletion from the feed gas was not directly reported (Daldoul, 2009; Gravel, 2011; Larachi et al., 2010; Zevenhoven et al., 2002). Since carbonation rates reported under dry conditions are very low, research has been re-oriented on modified experimental procedures such as water vapor addition and multi-step carbonation via the production of Mg(OH)₂ from serpentine (Daldoul, 2009; Gravel; 2011; Larachi et al., 2010; Fagerlund et al., 2011; Fagerlund et al., 2009; Zevenhoven et al., 2009; Cravel, 2010; Fagerlund et al., 2011; Larachi et al., 2010; Fagerlund et al., 2011; Fagerlund et al., 2009; Cravel; 2011; Larachi et al., 2010; Fagerlund et al., 2011; Fagerlund et al., 2009; Cravel; 2011; Larachi et al., 2010; Fagerlund et al., 2011; Fagerlund et al., 2009; Cravel; 2011; Larachi et al., 2010; Fagerlund et al., 2011; Fagerlund et al., 2009; Cravel; 2011; Larachi et al., 2010; Fagerlund et al., 2011; Fagerlund et al., 2009; Cravel; 2011; Larachi et al., 2010; Fagerlund et al., 2011; Fagerlund et al., 2009; Zevenhoven et al., 2013).

DaCosta et al., (2010) and Kwon (2011) mentioned that the CO_2 is depleted from the feed gas under dry condition with olivine sorbent due to chemisorption. However, in the present case, the interaction between adsorbed CO_2 and MgO might not be strong enough to result in chemisorption since the Mg in lizardite is comprised within hydroxyl groups (OH) in a brucitic (Mg(OH)₂) like tetrahedral structure. In addition, the reported fixation for olivine is higher than those observed with serpentinite residues in nearly similar conditions (Kwon, 2011; Kwon et al., 2011a) (Table 3). The possible CO_2 adsorption reason might be explained by the alkaline nature of the serpentinite residue. As CO_2 is acidic, the basicity on the solid surface might hold the CO_2 molecule through a weak bonding. The basicity on the surface may be created from the outer Mg-OH in the octahedral layer of the lizardite structure. In comparison, studies by Lee et al.,

(2012) showed that Mg exchanged zeolites had an increased sorption capacity when contacting a 10% CO₂ gas mixture compared with a raw zeolite (Table 3). In addition, studies of other materials such as steel slag oxides or MgO reported that the presence of Mg in the structure create a basicity and helps to adsorb CO₂ through either physisorption or a weak co-ordinative chemisorption (Auroux and Gervasini, 1990; Bonenfant et al., 2009; Pacchioni et al., 1994).

4.3.3 Water vapor enhanced direct gas-solid reactions in batch reactor

The effect of the water vapor concentration on the CO_2 removed was tested at 200 °C, 25 barg for 1 h using 1 g ACR-650 (Table 4). In addition, the CO_2 fixation calculated from the inorganic carbon measurement in the solid phase is also presented. It was found that both CO_2 removal and fixation are increasing with the percentage of steam until 10% and then decreased. Thus, both the partial pressure ratio of carbon dioxide/water vapor (p CO_2 /pH₂O) and the relative humidity (RH= p_{vap}/p_{sat}) seems to impact the amount of CO_2 removed and fixed. In the absence of vapor, CO_2 fixation is negligible (under the detection limit) as measured for the dry experiments with the non heat-treated residues. The decrease of efficiency observed at high vapor concentration (15 and 20%) can be explained by competitive adsorption of water over CO_2 , which reduced the CO_2 fixation (Kwon, 2011). As for the dry experiments, blanks experiments in an empty reactor and in the presence of quartz at 200 °C, 25 barg for 1 h with 10% water vapor did not show any CO_2 removal. Fig. 6 shows the XRD pattern of the reacted ACR-650 after reaction with 10% steam for 1h. The diffractogram shows the

presence of two hydrated magnesium carbonates (nesquehonite and hydromagnesite) and thus confirms the carbonation of the solid feedstock.

The Fig. 7 presents the effect of the temperature on the amount of CO₂ removed from the gas phase. A maximum of efficiency is reached at 200 °C, followed by a slight decrease. The lower CO₂ uptake for experiments under 200 °C is in accordance with the literature, where best carbonation rates were reported between 350 and 400 °C for similar materials under atmospheric pressure. The decrease of removal above 200 °C might only be linked with an induction phase such as reported when reacting chrysotile under moist atmosphere (Larachi et al., 2010). Neverthless, higher CO₂ partial pressure experiments with metachrysotile showed better carbonation at 120 °C (Larachi et al., 2012).

Table 5 shows the comparative results obtained for different type of samples on identical conditions as described above (200 °C, 25 bar with 10% water vapor). Both treated and non-treated samples gave equal removal and fixation. This similarity can be linked with the short experiments time. Thus it could be hypothesized that ACR-650 removal and fixation would be higher for higher experimental times. Even though the concentration of Mg in SMR (0.25 g/g) is comparatively lower than ACR (0.28 g/g), the minor presence of free brucite in SMR could explain the equal or slightly increased fixation, as brucite is known to be more reactive.

It is supposed that the CO_2 fixation is preferably occurring at the solid-water- CO_2 interface in which water helps to chemically fix the CO_2 through the formation of a reactive intermediate (Gravel, 2011; Kwon, 2011; Larachi et al., 2010; Larachi et al.; 2012). Recent published works on direct gas-solid carbonation with metachrysotile and

olivine have proposed water vapor catalyses the carbonation via the formation of reactive hydroxide intermediates (Daldoul, 2009; Gravel, 2011; Kwon, 2011; Larachi et al., 2012). Larachi et al., (2010) proposed a reaction mechanism for the gas-solid carbonation of metachrysotile through the formation of an oxy/hydroxy intermediate with the expense of the non-silicate attached surface brucitic layer (Larachi et al., 2010). However, the recent study states that the carbonation of silica attached Mg layer is also undergoing carbonation with the addition of water vapor (Gravel, 2011; Larachi et al., 2012). Nevertheless, in the present case the non heat-treated sample also undergoes carbonation, which indicates that the water vapor can even catalyze the CO_2 fixation. Recent published work with non heat-treated chrysotile (serpentine polymorph) showed that the transformation of structural brucitic layer for reaction at atmospheric pressure with a gas containing 35 mol% CO_2 within 1 h is possible (Pronost et al., 2011). In the present case, the CO_2 fixation might be probably occurring through the similar mechanisms.

Equation 5 is an example of possible reaction for water vapor enhanced gas-solid carbonation of serpentine polymorph to a hydrated carbonate (nesquehonite) given in previously published works (Daldoul, 2009; Gravel, 2011; Larachi et al., 2010).

$$Mg_{3}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 2H_{2}O + CO_{2} \leftrightarrow MgCO_{3} \cdot 3H_{2}O + Mg_{2}Si_{2}O_{6} \cdot H_{2}O$$

$$(5)$$

According to the thermodynamic calculation given by Larachi et al., (2010), the Equation 5 is thermodynamically favorable above 150 °C in atmospheric pressure (given by

negative values of ΔG) which confirms the temperature dependency reported in the Fig. 7. It is assumed that, in the present case, a reaction similar to Equation 5 might be occurring and the detection of hydrated magnesium carbonate in the XRD results support this assumption.

In short, water vapor catalyzed the direct gas-solid carbonation of serpentinite residues. The addition of water vapor did not improve the CO_2 removal from the feed gas, rather a decrease at higher water vapor concentration (20%) is observed due to competitive adsorption (Kwon, 2011). It was found that the CO₂-H₂O ratio and RH played a role in carbonation regardless of the percentage of water vapor in the total gas mixture. It is always good to maintain the CO₂-H₂O ratio above unity to avoid the competitive water adsorption over CO₂ (Gravel, 2011; Kwon, 2011). An increase in RH to a certain extent may enhance carbonation, but at high RH value, the possibility of adsorption competition between water and CO₂ seems to limit the reaction. The CO₂ fixation was very low and surface limited. Only part of total removed CO₂ is fixed as carbonate and balance might be due to an adsorption process as observed under dry condition. The maximum CO₂ fixation obtained in batch reactor within the studied conditions is 0.07 g with 1 g residue. The maximum result is obtained at 200 °C, 25 barg global pressure with 10% water vapor in 1 h duration. The mechanism for fixation in the presence of water vapor explained here is based on the assumptions given in previously published works (Daldoul, 2009; Gravel, 2011, Kwon, 2011; Larachi et al; 2010; Larachi et al.; 2012; Pronost et al., 2011). More extensive studies may be required to understand and facilitate the proper mechanism behind the role of water vapor in CO₂ fixation.

4.4 CONCLUSION

The feasibility of carbonation of serpentinite residue with simulated flue gas was investigated in a lab scale batch reactor. Direct gas-solid reaction was adopted in the absence and presence of water vapor.

The present study shows that serpentinite residue can be used as a feedstock material for mineral carbonation due to its comparable magnesium composition with a pure serpentine. Carbonation of serpentinite residue is negligible under dry conditions, but depletion in the CO₂ concentration of the feed gas was observed possibly due to a reversible adsorption. The addition of a small amount of water vapor catalyzed the direct gas-solid carbonation reaction, even at relatively mild temperatures and CO₂ partial pressure. The maximum CO₂ fixation obtained is 0.07 g CO₂ when reacting 1 g of American chrome residue at 200 °C and 25 barg (pCO₂=4.1) in 1 h with 10 Vol% water vapor. Thermal treatment at 650 °C for 30 minutes did not produce any additional improvement in our results. In addition, the carbonation reaction seemed to be limited by poor gas/solid interactions. This might be solved by switching to an effective design using a fluidized bed with ongoing particle attrition.

This work is only a first step, with detailed studies still required in a more sophisticated set-up that can provide better gas-solid interaction. However, it has indicated the feasibility of gas-solid carbonation of a serpentinite residue directly with a gas stream typical of a cement plant flue gas. The study has highlighted the practical difficulties in the route and provided direction for the scope of future work.

Acknowledgments

The author would like to thank INRS-ETE, Québec, FQRNT, NSERC CRSNG, Carbon Management Canada and Sigma Devtec for the funding and support for this project. The author would also like to thank the department of Chemical and Biomolecular Engineering of The University of Melbourne, Australia for providing moral and lab support for the fulfillment of this work.

References

- Auroux, A., Gervasini, A., 1990. Microcalorimetric study of the acidity and basicity of metal oxide surfaces. Journal of physical chemistry 94, 6371-6379.
- Béarat, H., McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V., Gormley, D., Nunez, R., Carpenter, R., Squires, K., Wolf, G.H., 2006. Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: role of passivating layer formation. Environmental science & technology 40, 4802-4808.
- Beaudoin, G., Hébert, R., Constantin, M., Duchesne, J., Cecchi, E., Huot, F., Vigneau, S., Fiola, R., 2008. Spontaneous carbonation of serpentine in milling and mining waste, southern Québec and Italy, Proceedings of Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering (ACEME2008), pp. 73-82.
- Beruto, D.T., Botter, R., 2000. Liquid-like H₂O adsorption layers to catalyze the Ca(OH)₂/CO₂ solid-gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20 °C. Journal of the European Ceramic Society 20, 497-503.
- Bonenfant, D., Kharoune, L., Sauvé, S., Hausler, R., Niquette, P., Mimeault, M., Kharoune, M., 2009. Molecular analysis of carbon dioxide adsorption processes on steel slag oxides. International Journal of Greenhouse Gas Control 3, 20-28.
- Cavenati, S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., 2004. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. Journal of Chemical & Engineering Data 49, 1095-1101.
- DaCosta, H.F., Fan, M., Russell, A.T., 2010. Method to sequester CO₂ as mineral carbonate. U.S. Patent U.S. Patent 0221163A1.
- Daldoul, I., 2009. Caractérisation et étude de la performance du chrysotile dans la capture du dioxyde de carbone dans les procédés gaz-solide. PhD dissertation ,Université Laval.
- Drever, J.I., 1985. The chemistry of weathering. Springer.
- Fagerlund, J., Highfield, J., Zevenhoven, R., 2012a. Kinetics studies on wet and dry gas-solid carbonation of MgO and Mg(OH)₂ for CO₂ sequestration. RSC Advances 2, 10380-10393.
- Fagerlund, J., Nduagu, E., Romão, I., Zevenhoven, R., 2010. A stepwise process for carbon dioxide sequestration using magnesium silicates. Frontiers of Chemical Engineering in China 4, 133-141.
- Fagerlund, J., Nduagu, E., Romão, I., Zevenhoven, R., 2012b. CO₂ fixation using magnesium silicate minerals part 1: Process description and performance. Energy 41, 184-191.
- Fagerlund, J., Nduagu, E., Zevenhoven, R., 2011. Recent developments in the carbonation of serpentinite derived Mg(OH)₂ using a pressurized fluidized bed. Energy Procedia 4, 4993-5000.

- Fagerlund, J., Teir, S., Nduagu, E., Zevenhoven, R., 2009. Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressurised gas/solid process. Energy Procedia 1, 4907-4914.
- Fisher, L.W., 1929. Origin of chromite deposits. Economic Geology 24, 691-721.
- Fricker, K.J., Park, A.H.A., 2013. Effect of H₂O on Mg(OH)₂ carbonation pathways for combined CO₂ capture and storage. Chemical Engineering Science 100, 332-341.
- Gravel, J.P., 2011. Activation des silicates magnésiens pour la capture du CO₂ à haute pression: application aux effluents de précombustion. PhD dissertation, Université Laval.
- Herzog, H., 2002. Carbon sequestration via mineral carbonation: overview and assessment, MIT Laboratory for Energy and the Environment, MIT (MA), Massachusetts, USA.
- Highfield, J., Chen, J., Bu, J., Abacka, J., Fagerlund, J., Zevenhoven, R., 2013. Steampromoted gas-solid carbonation of magnesia and brucite below 200 °C, in: Editors: Rabab, N., Rafael, S., özlem, C., Tom, V. G. (Ed.), proceeding of 4th tnternational Conference on Acceleiated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. ACEME 2013, Leuven, Belgium.
- Huijgen, W., 2007. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Feasibility of enhanced natural weathering as a CO₂ emission reduction technology. Ph. D. thesis, Energy Research Center of The Netherlands: Enschede, Gildeprint BV.
- Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J., 2003. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review. Energy research Centre of the Netherlands ECN.
- Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J., 2005. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review update 2003-2004, Energy Research Centre of The Netherlands, Petten, The Netherlands, ECN-C--05-022.
- IPCC, 2005. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage: Prepared by working group III of the intergovernmental panel on climate change, in: Metz, B., Davidson, O., De Coninck, H.C., Loos, M., Meyer, L.A. (Eds.), IPCC, Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom and New York, USA.
- IPCC, 2007. Synthesis report, contribution of working groups I, II and III to the fourth assessment. Geneva, Switzerland: IPCC.
- Joglekar, A., May, A., 1987. Product excellence through design of experiments. Cereal Foods World 32 (12), 857.
- Jolicoeur, C., Duchesne, D., 1981. Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibres: evidence for matrix effects, Can. J. Chem, v. 59, p. 1521-1526.
- Kharecha, P.A., Hansen, J.E., 2008. Implications of "peak oil" for atmospheric CO₂ and climate. Global Biogeochemical Cycles 22.

- Kwon, S., 2011. Mineralization for CO₂ sequestration using olivine sorbent in the presence of water vapor. PhD dissertaion, Georgia Institute of Technology.
- Kwon, S., Fan, M., DaCosta, H.F., Russell, A.G., 2011. Factors affecting the direct mineralization of CO₂ with olivine. Journal of Environmental Sciences 23, 1233-1239.
- Lackner, K.S., Butt, D.P., Wendt, C.H., 1997. Progress on binding CO₂ in mineral substrates. Energy Conversion and Management 38, S259-S264.
- Larachi, F., Daldoul, I., Beaudoin, G., 2010. Fixation of CO₂ by chrysotile in lowpressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 3051-3075.
- Larachi, F., Gravel, J.P., Grandjean, B.P.A., Beaudoin, G., 2012. Role of steam, hydrogen and pretreatment in chrysotile gas–solid carbonation: Opportunities for pre-combustion CO₂ capture. International Journal of Greenhouse Gas Control 6, 69-76.
- Laurent, R., 1975. Occurrences and origin of the ophiolites of southern Quebec, northern Appalachians. Canadian Journal of Earth Sciences 12, 443-455.
- Lee, K.M., Lim, Y.H., Jo, Y.M., 2012. Evaluation of moisture effect on low-level CO₂ adsorption by ion-exchanged zeolite. Environmental technology 33, 77-84.
- Manovic, V., Anthony, E.J., 2010. Carbonation of CaO-Based Sorbents Enhanced by Steam Addition. Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 9105-9110.
- Maroto-Valer, M., Fauth, D., Kuchta, M., Zhang, Y., Andresen, J., 2005. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. Fuel Processing Technology 86, 1627-1645.
- McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Diefenbacher, J., Béarat, H., Wolf, G., 2004. Exploration of the role of heat activation in enhancing serpentine carbon sequestration reactions. Environmental science & technology 38, 6897-6903.
- MDDEFP, 2013. Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2010 et leur évolution depuis 1990, Québec, Ministère du Développement Durable de l'Environnement de la Faune et des Parcs Direction des politiques de la qualité de l'atmosphère, 20 p.
- Murphy, W.J., Ross, R.A., 1977. A comparative study of thermal effects on surface and structural parameters of natural Californian and Quebec chrysotile asbestos up to 700 °C. Clays and Clay Minerals 25, 78-89.
- Nduagu, E., Bergerson, J., Zevenhoven, R., 2012a. Life cycle assessment of CO₂ sequestration in magnesium silicate rock–A comparative study. Energy Conversion and Management 55, 116-126.
- Nduagu, E., Björklöf, T., Fagerlund, J., Mäkilä, E., Salonen, J., Geerlings, H., Zevenhoven, R., 2012b. Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO₂ mineralization–Part 2: Mg extraction modeling and application to different Mg silicate rocks. Minerals Engineering 30, 87-94.
- Nduagu, E., Björklöf, T., Fagerlund, J., Wärnå, J., Geerlings, H., Zevenhoven, R., 2012c. Production of magnesium hydroxide from magnesium silicate for the purpose of CO₂ mineralisation–Part 1: Application to Finnish serpentinite. Minerals Engineering 30, 75-86.
- Nikulshina, V., Gálvez, M.E., Steinfeld, A., 2007. Kinetic analysis of the carbonation reactions for the capture of CO₂ from air via the Ca(OH)₂–CaCO₃–CaO solar thermochemical cycle. Chemical Engineering Journal 129, 75-83.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Walters, R.P., Turner, P.C., 2000. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid, Proceedings, 25th international technical conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, Florida.
- Pacchioni, G., Ricart, J.M., Illas, F., 1994. Ab initio cluster model calculations on the chemisorption of CO₂ and SO₂ probe molecules on MgO and CaO (100) surfaces. A theoretical measure of oxide basicity. Journal of the American Chemical Society 116, 10152-10158.
- Perry's, R., Chilton, C., Kirkpatrick, S., 1999. Chemical engineers handbook.
- Pronost, J., Beaudoin, G., Tremblay, J., Larachi, F., Duchesne, J., Hébert, R., Constantin, M., 2011. Carbon sequestration kinetic and storage capacity of ultramafic mining waste. Environmental science & technology 45, 9413-9420.
- Seifritz, W., 1990. CO₂ disposal by means of silicates. Nature 345, 486-486.
- Sipilä, J., Teir, S., Zevenhoven, R., 2008. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007, Åbo Akademi Univ., Heat Engineering Lab. report VT.
- Torróntegui, M.D., 2010. Assessing the mineral carbonation science and technology. MSc. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, Switzerland.
- USGS, 1901. American Chrome: Minor pediform chromite deposit in Canada by U.S. Geological Survey: <u>http://mrdata.usgs.gov/podchrome/show-podchrome.php</u> ?rec id =530.
- Webmineral, 1990. Lizardite, <u>http://webmineral.com/ data/ Lizardite.shtml #.UvmD_vldU3A</u>, accessed on February 10,2014.
- Wilcox, J., 2012. Carbon Capture. Springer US, Boston, MA. <u>http:// edepot.wur.nl/</u> 208032 accessed on 12 Jan. 2013
- Wilson, S.A., Dipple, G.M., Power, I.M., Barker, S.L.L., Fallon, S.J., Southam, G., 2011. Subarctic weathering of mineral wastes provides a sink for atmospheric CO₂. Environmental science & technology 45, 7727-7736.
- Wilson, S.A., Dipple, G.M., Power, I.M., Thom, J.M., Anderson, R.G., Raudsepp, M., Gabites, J.E., Southam, G., 2009. Carbon dioxide fixation within mine wastes of ultramafic-hosted ore deposits: examples from the clinton creek and cassiar chrysotile deposits, Canada. Economic Geology 104, 95-112.

- Zevenhoven, R., Fagerlund, J., 2011. Mineral sequestration for CCS in Finland and abroad, World Renewable Energy Conference 8-13 May 2011, Volume 2 Climate Change Issues, Sweden, p. 660.
- Zevenhoven, R., Fagerlund, J., Nduagu, E., Romão, I., Jie, B., Highfield, J., 2013. Carbon storage by mineralisation (CSM): serpentinite rock carbonation via Mg(OH)₂ reaction intermediate without co₂ pre-separation. Energy Procedia 37, 5945-5954.
- Zevenhoven, R., Kohlmann, J., Mukherjee, B.A., 2002. Direct dry mineral carbonation for co₂ emissions reduction in finland, 27th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems Clearwater (FL), USA.
- Zevenhoven, R., Teir, S., Eloneva, S., 2008. Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. Energy 33, 362-370.

Figures



Fig. 1. Gibbs free energy change as a function of temperature for serpentine carbonation at different CO₂ partial pressure.



Fig. 2. Schematic diagram of experimental set-up for direct gas-solid reaction



Fig. 3. Thermo gravimetric analysis of ACR



Fig. 4.CO₂ removed per mass of residues as function of total pressure (gauge) with direct gas-solid reaction in 1 h at 25 ℃ and 250 ℃ with 1.5 g raw ACR



Fig. 5.CO₂ removal as a function of temperature with direct dry gas-solid reaction at 25 barg total pressure in 1 h with 1.5 g raw ACR



Fig. 6. XRD pattern of ACR-650 after gas-solid carbonation at 200 ℃, 25 barg total pressure with 10% water vapor for 1 h



Fig. 7. CO₂ removal as a function of temperature in presence of water vapor at 25 barg total pressure with 10% water vapor for 1h with ACR-650

Tables

Table 1. Composition of ACR

Component	Composition
MgO	46.8%
SiO ₂	41.9%
Fe ₂ O ₃	9.6%
Al ₂ O ₃	0.8%
CaO	<0.1%
Cr	3.2 mg/g
Ni	2.5 mg/g
LOI ^a	11.6%
Total inorganic Carbon	0.2%

^aLoss on ignition

	Ground ACR	Ground ACR after heat treatment
BET specific surface area (m ² /g)	21.6	11.4
Average Pore Diameter (nm)	9.1	19.9
Total Pore Volume (cm ³ /g)	0.04	0.06

 Table 2. Impact of heat treatment at 650 °C for 30 minutes upon ACR properties

Sample	Temperature	CO₂ Pressure	Gas mixture type	CO ₂ adsorption	Work
	°C	bar		g/g	
Zeolite 13X	25	0.4	-	0.17	Cavenati et al., 2004
Zeolite 13X	45	0.4	-	0.11	Cavenati et al., 2004
Zeolite	NA	1	10% CO ₂ . balance N ₂	0.03 ^a	Lee et al., 2012
Mg exchanged Zeolite	NA	1	10% CO ₂ . balance N ₂	0.2 ^a	Lee et al., 2012
Olivine	150	1	10%CO ₂ . balance N ₂	0.12	Kwon. 2011
Olivine	200	1	10%CO ₂ . balance N ₂	0.1	Kwon. 2011; Kwon et al., 2011
ACR⁵	25	1	18%CO₂. 4%O₂. balance N₂	0.08	Present work
ACR⁵	250	1	18%CO ₂ . 4%O ₂ . balance N ₂	0.07	Present work

Table 3. Comparison of CO_2 adsorption capacity with other type of adsorbents

^aapproaximate value calculated from the graph (1mmol=0.044 gCO₂); ^bAmercan Chrome residue; NA- Not Available

Water vapor (%H ₂ O)	pCO₂ª /pH₂O ^b	Relative humidity. P _{vap} ^b /P _{sat} ^c (%)	CO ₂ removed (g)	CO ₂ fixation capacity (gCO ₂ /g residues)
0	-	-	0.14	0
5	3.4	7.5	0.18	0.06
10	1.6	15	0.19	0.07
15	1	22.5	0.17	0.04
20	0.7	30	0.15	0.02

Table 4. Variation in CO2 fixation with water vapor concentration at 200 °C. 25 bargtotal pressure with 1 g ACR-650 for 1 h

^aPartial CO₂ pressure. ^bPartial vapor pressure. ^cSaturated vapor pressure

Sample	Mass	Temperature	Total pressure	Water vapor	CO ₂ removed	CO ₂ fixation capacity
Туре	(g)	(°°)	(barg)	(%)	(g)	(gCO ₂ /g residues)
ACR-650 ^a	1	200	25	10	0.19	0.07
ACR [♭]	1	200	25	10	0.19	0.07
SMR⁰	1	200	25	10	0.20	0.08

 Table 5. Carbon dioxide fixation capacity of different types of residues with water vapor addition

^aheat treated American chrome residue; ^braw American chrome residue; ^cBlack Lake raw serpentinite mining residue



ANNEXE A: CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX



Figure A1 : Spectre DR-X : (a) résidus bruts de Black Lake; (b) résidus bruts de American Chrome

ANNEXE B: RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES DES EXPÉRIENCES GAZ-SOLIDE EN CONDITIONS SÈCHES

Tableau B.1	Gamme expérimen	tale et niveau)	codes des	variables	independantes	du modele Box	K-
	Behnken.						
• • •							

Variables codées (X _i)	Facteurs (Unité)	Niveau codé			
		- 1	0	+1	
X ₁	Température (℃)	20	150	280	
X ₂	Pression totale (barg)	5	50	95	
X ₃	Temps (min)	120	240	360	

Source	Enlèvement du CO ₂ (%) (R ² -0.98 ^a)				
	SS	dl	MS	F-value	P-value
Modèle	2003.64	9	222.62	30.55	< 0.0001 ^b
X₁-Temperature, ℃	15.09	1	15.09	2.07	0.19
X ₂ -Pressure, bar	739.39	1	739.39	101.48	< 0.0001 ^b
X ₃ -Time, min	154.52	1	154.5	21.20	0.003 ^b
X ₁ X ₂	36.54	1	36.54	5.015	0.06
X ₁ X ₃	2.72	1	2.72	0.37	0.56
X_2X_3	203.91	1	203.91	27.98	0.001 ^b
X ₁ ²	26.92	1	26.92	3.69	0.096
X ₂ ²	708.16	1	708.16	97.19	< 0.000 ^b
X ₃ ²	137.46	1	137.46	18.86	0.003 ^b
Résiduel	51.0	7	7.28		
Manque de Correspondance	46.52	3	15.50	13.85	0.014 ^b
Erreur Pure	4.47	4	1.11		
Total corrigé	2054.64	16			

 Tableau B.2
 ANOVA du modèle de surface de réponse du modèle quadratique pour l'enlèvement du CO2

^a coefficient de régression multiple; ^b Valeurs significatives (P < 0.05); SS- sommes des carrés; dl- degré de liberté; MS- moyenne carré; F- Correspondance du modèle; p- probabilité



Figure. B.1 Enlèvement du CO₂ en fonction du temps à 260 °C et 5 barg (pCO₂ ≈ 1) avec 1.5 g SMR



Figure B.2 Diminution de l'efficacité d'enlèvement du CO₂ en mode batch successive.